

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXVIII

1986

№ 3

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541(64+515):542.952

О ПРИРОДЕ ГЕЛЬ-ЭФФЕКТА ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *n*-АЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ

Череп Е. И., Лачинов М. Б., Зубов В. П.,
Кабанов В. А.

Развитие в последнее десятилетие теоретических и экспериментальных исследований концентрированных растворов полимеров возродило интерес к одной из наиболее старых и фундаментальных проблем радикальной полимеризации — гель-эффекту. В данной работе обобщаются результаты исследований наступления автоускорения полимеризации пяти *n*-алкилметакрилатов (АМА) с закономерно увеличивающейся длиной бокового заместителя (метил-, *n*-бутил, *n*-октил, *n*-лаурил и *n*-цетилметакрилата (ММА, БМА, ОМА, ЛМА и ЦМА)) в массе и на примере БМА в присутствии комплексообразователя — хлористого цинка.

В работе использовали технические MMA и BMA, высшие *n*-алкилметакрилаты синтезировали переэтерификацией MMA соответствующим *n*-алифатическим спиртом [1]. Очищали мономеры по общепринятой методике; содержание основного вещества не менее 99%. Полимеризацию инициировали термическим разложением ПВ при 90°, перекиси лаурила (ПЛ) при 60° и дициклогексилпероксидикарбоната (ЦПК) при 30°. В качестве регулятора ММ образующегося полимера кроме инициатора использовали также лаурилмеркаптан (ЛМК). В качестве комплексообразователя применяли хлористый цинк квалификации ч., дважды перегнанный в вакууме при 500°. Реакционные смеси для кинетических исследований вакуумировали с целью удаления растворенного кислорода воздуха. Кинетику полимеризации измеряли на микрокалориметре ДАК-1-1 в изотермических условиях.

ММ полимеров, образовавшихся к началу гель-эффекта, определяли вискозиметрически, используя следующие уравнения [2]: $[\eta] = 5,2 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0.78}$ (ПММА, бензол, 30°), $[\eta] = 2,9 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0.78}$ (ПБМА, хлороформ, 20°), $[\eta] = 4,47 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0.69}$ (ПОМА, метилэтилкетон, 23°), $[\eta] = 8,64 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0.64}$ (ПЛМА, бутилацетат, 23°), $[\eta] = 3,92 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0.75}$ (ПЦМА, *n*-гептан, 21°).

Характеристические конверсии начала автоускорения определяли по перелому логарифма приведенной скорости полимеризации $\lg v/[M]$ от конверсии q_{lg} [3] и по минимуму приведенной скорости полимеризации q_m , согласно работе [4]. Эти методы оценки конверсий начала автоускорения, основанные на анализе дифференциальных кинетических кривых (в координатах скорость реакции — степень превращения), более точны, чем методы, базирующиеся на анализе интегральных кинетических кривых (в координатах выход полимера — время либо выход полимера — безразмерное время), использованных в работах [5, 6].

На рис. 1 представлены зависимости приведенной скорости полимеризации от глубины превращения, полученные в сопоставимых условиях. Видно, что полимеризация всех АМА сопровождается автоускорением. Начальная скорость полимеризации растет в ряду АМА по мере увеличения длины бокового заместителя вследствие падения константы скорости обрыва при практически постоянной константе роста [7, 8]. Максимальная скорость полимеризации при этом уменьшается. Величина отношения максимальной приведенной скорости полимеризации к начальной, которую можно рассматривать как меру интенсивности автоускорения, для каждого отдельного мономера в интервале концентраций инициатора ПЛ $1 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-2}$ моль/л остается практически постоянной величиной, а в ряду АМА уменьшается в соотношении 80 : 40 : 10 : 4 : 3.

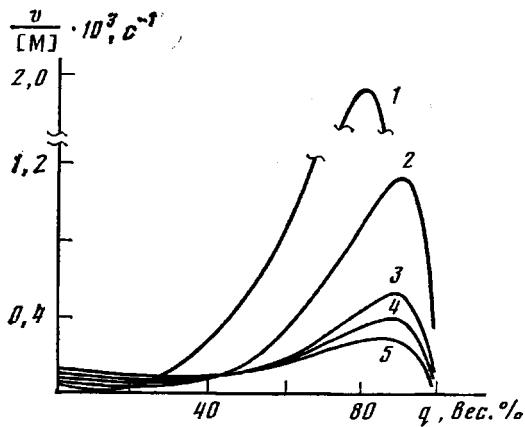


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость приведенной скорости полимеризации от конверсии для MMA (1), БМА (2), ОМА (3), ЛМА (4) и ЦМА (5) при 60° . $[ПЛ] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Рис. 2. Зависимость конверсии начала автоускорения от степени полимеризации ПММА (а), ПБМА (б), ПОМА (в), ПЛМА (г) и ПЦМА (д): 1 — q_m ; 2 — $q = q_{1g}$ ($2' - 30$, $2'' - 60$, $2''' - 90$)

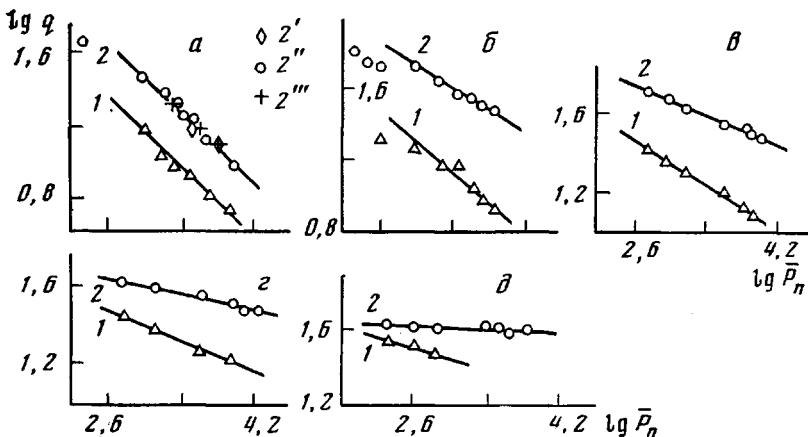


Рис. 2

В работах [9, 10] было показано, что переход к автоускорению не может быть охарактеризован универсальным значением вязкости реакционных систем. Этот вывод подтверждают и кинетические данные по полимеризации MMA при 30 , 60 и 90° , из которых следует, что если в ходе реакции образуются макромолекулы одинаковой степени полимеризации, то и автоускорение реакции наступает при одной и той же конверсии. В то же время вязкости таких систем будут существенно различаться, так как энергия активации вязкого течения может достигать 125 кДж/моль.

Расчет величин свободного объема V_f систем MMA — ПММА в начале автоускорения показал, что гель-эффект не связан также с достижением какой-то определенной величины V_f .

Установлено, что значения характеристических конверсий q_m и q_{1g} зависят как от природы мономера, так и от условий проведения полимеризации. Увеличение степени полимеризации образовавшихся макромолекул приводит к наступлению автоускорения реакции при меньших конверсиях для всего ряда изученных АМА. На рис. 2 в логарифмических координатах представлены зависимости характеристических конверсий начала автоускорения q_m и q_{1g} от среднечисленной степени полимеризации \bar{P}_n , образовавшихся к этому моменту макромолекул, полученные при полимеризации пяти изученных АМА. Точки ложатся на прямые с коэффициентом корреляции $0,95$ — $0,99$, т. е. для всех изученных систем рас-

сматриваемая зависимость подчиняется следующему соотношению:

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

Соотношение (1) выполняется как для q_m , так и для q_{lg} . На его параметры K и α не влияют условия проведения полимеризации, в частности температура и способ варьирования ММ образующегося полимера. Характеристические конверсии начала автоускорения, полученные при разных температурах как в полимеризующихся системах, содержащих агент передачи цепи, так и в присутствии различных количеств инициатора в логарифмических координатах уравнения (1), ложатся на одну прямую (рис. 2). Однако когда в ходе реакции образуется полимер со степенью полимеризации <400 , соотношение (1) не выполняется. Возможные причины этого будут рассмотрены ниже.

Значения констант K и α уравнения (1) для изученных АМА

Мономер	g_m		g_{lg}	
	K	α	K	α
ММА	290±90	0,46±0,04	960±180	0,51±0,02
БМА	250±150	0,38±0,06	340±60	0,28±0,02
ОМА	230±60	0,33±0,03	210±20	0,20±0,01
ЛМА	210±30	0,19±0,02	90±10	0,10±0,01
ЦМА	80±1	0,16±0,01	50±3	0,03±0,01

В то же время параметры уравнения (1) зависят от строения мономера и образующегося полимера. В таблице приведены значения констант K и α для изученных АМА. Видно, что по мере увеличения длины бокового заместителя в АМА закономерно уменьшаются константы K и α уравнения (1). При одних и тех же степенях полимеризации для высших АМА гель-эффект наступает позже. При этом ослабевает зависимость конверсии начала автоускорения от степени полимеризации образующихся макромолекул.

Уравнение (1), характеризующее зависимость конверсии начала автоускорения от степени полимеризации, совпадает по форме с уравнениями, описывающими концентрационно-структурные превращения, которые приводят к изменению динамических свойств системы [11]. Можно предположить, что гель-эффект для всех изученных мономеров связан со структурообразованием реакционных систем в ходе полимеризации.

Известно, что по мере увеличения концентрации полимера в реакционной системе вначале происходит заполнение объема набухшими клубками, уменьшение среднего размера клубков до невозмущенного θ -размера, их частичное взаимное проникновение и перепутывание. Рассчитанные концентрации заполнения объема макромолекулярными клубками с невозмущенными θ -размерами в предположении их плотнейшей упаковки оказались заметно ниже значений q_m . Характеристическую конверсию q_m , по-видимому, следует связывать с началом формирования флюктуационной сетки зацеплений полимера в растворе мономера, а q_{lg} , при которой начинается резкое увеличение скорости полимеризации, с завершением образования устойчивой сетки зацеплений.

Это предположение подтверждается результатами реологических исследований полимеризующихся АМА [9, 10]. Установлено, что характеристические конверсии начала автоускорения q_m и q_{lg} , определенные кинетическим методом, коррелируют со степенями превращения, при которых наблюдается изменение темпа нарастания вязкости полимеризующихся систем.

Независимым подтверждением этой гипотезы являются данные по влиянию комплексообразователя $ZnCl_2$ на начало автоускорения поли-

меризации MMA и БМА [12, 13]. Известно, что $ZnCl_2$ способен образовывать координационные комплексы со сложноэфирными группами цепей ПАМА в растворах собственных мономеров, играя роль временных внутри- и межмолекулярных связок. Зависимости конверсии начала автоускорения q_{1g} от среднечисленной степени полимеризации \bar{P}_n образующегося к этому моменту полимера показали, что при одних и тех же значениях \bar{P}_n конверсия начала автоускорения уменьшается с увеличением содержания $ZnCl_2$ в системе. Влияние $ZnCl_2$ особенно сильно в области концентраций комплексообразователя, где появляется его избирательная сорбция макромолекулами ПАМА [14]. В присутствии $ZnCl_2$ закономерности наступления гель-эффекта сохраняются, соотношение (1) также выполняется, но снижаются значения параметров K и α .

$[ZnCl_2] : [БМА]$	0	0,06	0,25
K	340 ± 60	180 ± 20	70 ± 5
α	$0,28 \pm 0,02$	$0,21 \pm 0,02$	$0,13 \pm 0,01$

Таким образом, полученные данные по изучению начала гель-эффекта при полимеризации АМА позволяют сделать вывод о том, что переход от начального стационарного участка полимеризации к автоускорению связан с формированием в полимеризующейся системе флюктуационной сетки зацеплений полимера в мономере. Концепцию сетки зацеплений подтверждают данные, согласно которым параметры K и α уравнения (1) не зависят от температуры. Из данных реологических исследований известно, что энергия активации образования зацеплений цепями ПММА близка к нулю [15]. Увеличение степени полимеризации образующихся макромолекул в отсутствие комплексообразователя, а также введение $ZnCl_2$ в реакционные системы и повышение его концентрации при одних и тех же ММ полимера облегчают образование сетки зацеплений при более низких конверсиях. Отмеченное выше отклонение от зависимости типа (1) в области малых значений степеней полимеризации, по-видимому, связано с трудностью образования сетки зацеплений короткими цепями.

Увеличение боковых заместителей АМА, изменения свойства образующейся сетки зацеплений, влияет на начало автоускорения полимеризации. Из данных исследований реологических свойств ПАМА известно [7], что с ростом длины боковых n -алкильных цепей уменьшается вязкость расплавов этих полимеров, что является следствием уменьшения в этом ряду коэффициента трения мономерного звена. Пластифицирующим влиянием n -алкильных групп объясняется снижение температуры стеклования полимеров в этом ряду. Очевидно, увеличение длины боковых заместителей ПАМА и их специфическое взаимодействие затрудняет образование сетки зацеплений, что приводит к увеличению характеристических конверсий q_m и q_{1g} при полимеризации высших гомологов по сравнению с MMA.

Показатель степени α при \bar{P}_n в соотношении (1) характеризует «чувствительность» конверсии начала автоускорения к изменению степени полимеризации образующихся макромолекул. Для системы MMA – ПММА он равен 0,5, что соответствует модели плотнейшей упаковки θ -клубков [9]. При переходе к последующим членам ряда АМА параметр α закономерно уменьшается с ростом n -алкильного заместителя в мономерном звене (таблица). Отклонение α от 0,5 выходит за пределы ошибки эксперимента и носит систематический характер. Аналогичное снижение α происходит при введении в полимеризационные системы $ZnCl_2$ и увеличении его концентрации.

Влияние последнего на величину α может быть объяснено тем, что комплексообразователь – $ZnCl_2$, имеющий две свободные координационные связи, образует межцепные мостики и тем самым нивелирует влияние длины индивидуальных цепей на их способность к процессам структурирования.

Снижение параметра α в ряду АМА, по-видимому, связано со спецификой строения соответствующих макромолекул, а именно с переходом от линейного к гребнеобразному полимеру, сопровождающему закономерным ростом неполярного алкильного радикала. Можно полагать, что такой переход сопровождается повышением плотности (компактизацией) полимерного клубка. В пределе для глобулярных структур эффективный радиус клубка $R \rightarrow \bar{R}_n^{1/3}$, а следовательно $\alpha \rightarrow 0$. Не исключено, что наблюдаемое снижение параметра α для высших АМА по сравнению с ММА может быть связано также и с концентрационным эффектом. Для высших АМА характеристические конверсии начала автоускорения сдвигаются в области больших концентраций полимера (30–40%), где теряется индивидуальность каждой цепи и свойства раствора перестают зависеть от ММ отдельных цепей. Последнее предположение подтверждается снижением α при переходе от q_m к q_{1g} для каждой мономерной системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Masaru Y., Junichi Y., Yoshiaki O. Makromolek. Chem.*, 1977, B. 178, № 2, S. 443.
2. *Kurata M., Tsunashima Y., Iwama M., Kamada K. Polymer Handbook*/Ed. by Brandrup J., Immergut E. H. N. Y.: Intersci., 1975, v. IV, p. 11.
3. *Schulz G. V., Harborth G. Makromolek. Chem.*, 1947, B. 1, S. 106.
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. *Turner D. T. Macromolecules*, 1977, v. 10, № 2, p. 221.
6. *Tulig T. I., Tirrell M. Macromolecules*, 1982, v. 15, № 2, p. 459.
7. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкые кристаллы. М.: Химия, 1980, с. 304.
8. Платэ Н. А., Пономаренко А. Г. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 12, с. 2635.
9. 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.
10. Dreval V. E., Korolev B. A., Lachinov M. B., Zubov V. P., Vinogradov G. V., Kabanov V. A. In: Proc. of IX Internat. Rheol. Congress, Mexico, 1984, v. 4, p. 577.
11. Graessley W. W. *Advances Polymer Sci.*, 1974, v. 16, p. 164.
12. Лачинов М. Б., Древаль В. Е., Касаикин В. А., Симонян Р. А., Шипулина Н. И., Зубов В. П., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 506.
13. Lachinov M. B., Simonian R. A., Georgieva T. G., Zubov V. P., Kabanov V. A. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 2, p. 613.
14. Zubov V. P., Boronina O. V., Kasaikin V. A., Lachinov M. B., Kabanov V. A. J. Macromolec. Sci. A, 1984, 21, № 6/7, p. 655.
15. Porter R. S., Johnson I. E. *Chem. Rev.*, 1966, v. 66, № 1, p. 1.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
7.III.1985

УДК 541.64:539.199:543.51

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРВИЧНЫХ МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ АКТОВ РАЗРУШЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

Галь А. Э., Перепелкин К. Е., Поздняков О. Ф.,
Юдин В. С.

Развитие новых областей техники предъявляет повышенные требования к стабильности таких характеристик полимерных соединений, как прочность, термостойкость, хемостойкость. Сегодня этим требованиям лучше всего удовлетворяют полимеры, изготовленные на основе ароматических полиамидов (АПА) [1]. Условия получения и эксплуатации таких полимерных материалов вызывают необходимость учета роли деструкционных процессов, приводящих обычно к ухудшению их эксплуатационных характеристик. Процессы деструкции АПА изучены еще недостаточ-