

УДК 541.64:542.952

**ФОРМИРОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ  
В ПОЛИМЕРИЗУЮЩЕМСЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ**

Левинский А. И., Менсов С. Н., Дьячков А. И., Зубов В. П.

С помощью усовершенствованного метода малоуглового светорассеяния исследована полимеризация метилметакрилата в массе и установлено, что на стадии автоускорения в системе образуются макроскопические пространственные неоднородности конверсии с характерными размерами от 50 мкм до размера реактора. Образование неоднородностей объясняется усилением флуктуаций концентрации полимера положительной обратной связью вследствие гель-эффекта.

В последнее время в печати был опубликован ряд работ, в которых на основании диэлькометрических и турбидиметрических данных [1, 2], метода парамагнитного зонда [3], данных по тушению флюoresценции [4] и кинетике [5, 6] сделан вывод о существовании неоднородностей в полимеризующемся ММА. Однако в работах [1, 2] речь идет о равновесных надмолекулярных структурах, имеющих размер  $\sim 1$  мкм, которые, по предположению авторов, обусловливают автоускорение полимеризации. В работе [3] доказано существование концентрационных неоднородностей при образовании спичного ПММА, но в этом случае стабилизация флуктуаций концентрации полимера осуществляется путем образования сшивок, поэтому результаты этой работы не могут быть перенесены на линейный ПММА. В работах [4–6] представление о концентрационной неоднородности полимеризующегося MMA вводится как гипотеза, объясняющая наблюдаемые кинетические закономерности, но механизм образования этих неоднородностей остается неясным.

Ранее методом адиабатической калориметрии было показано, что полимеризующийся MMA — система, далекая от равновесия и характеризуется наличием макроскопических пространственных неоднородностей [7]. Был также предложен возможный механизм образования таких неоднородностей, связанный с усилением флуктуаций концентрации из-за гель-эффекта. Однако в работах [3–7] не оцениваются размеры концентрационных неоднородностей.

Цель настоящей работы — экспериментальное обнаружение пространственной концентрационной неоднородности полимеризатов MMA и оценка их размеров оптическими методами.

Целесообразность выбора оптических методов определяется тем, что показатели преломления MMA и ПММА различаются ( $n_{\text{MMA}}=1,4162$ ;  $n_{\text{ПММА}}=1,492$  [8]), поэтому неоднородность конверсии должна проявляться в неоднородности оптической плотности (т. е. в фазовой неоднородности) полимеризата, причем ожидаемый размер неоднородностей много меньше размеров реактора (как будет видно из дальнейшего, теоретически ожидаемый минимальный размер неоднородностей равен  $\sim 10$  мкм).

При диагностике фазовых неоднородностей с мелким масштабом естественно воспользоваться интегральными методами измерений, например регистрировать пространственный спектр рассеяния света.

Известно [9], что среда со случайными фазовыми неоднородностями рассеивает свет. Поскольку ожидается, что интенсивность неоднородностей в исследуемой среде мала, для нее применимо приближение однократного рассеяния (или первое борновское приближение) [9]: средняя

интенсивность рассеянного света

$$I(R) = \frac{\pi k_0}{2} \iiint_V \frac{I_0(R) \Phi_e(\mathbf{q})}{|r - R|^2} dR, \quad (1)$$

где  $I_0(R)$  — интенсивность падающего света;  $k_0$  — волновое число в вакууме;  $\Phi_e(\mathbf{q})$  — спектральная плотность мощности флуктуаций диэлектрической проницаемости;  $\mathbf{q} = \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{n}_s - \mathbf{n}_i)$  — вектор рассеяния;  $\mathbf{n}_s$  и  $\mathbf{n}_i$  — единичные векторы в направлении рассеяния и в направлении падающего света соответственно;  $r$  — расстояние до точки наблюдения. Если объем  $V$  среды настолько мал, что в его пределах  $I_0(R)$  и  $|r - R|^2$  можно считать постоянными, то формула (1) упрощается

$$I = \frac{\pi k_0^4 V}{2r^2} I_0 \Phi_e(\mathbf{q}) = I_0 \Phi(\theta), \quad (2)$$

Здесь  $\theta$  — угол, под которым рассеивается свет.

Таким образом, измеряя интенсивность света, рассеянного в различных направлениях, можно определить пространственный спектр неоднородностей среды. Однако интенсивность рассеянного света оказывается настолько малой, что традиционными методами не регистрируется. Для увеличения его интенсивности необходимо увеличивать длину пробега падающего света в рассеивающей среде. Для этого было предложено поместить кювету с образцом между зеркалами интерферометра Фабри — Перо (ИФП). В этом случае можно использовать достаточно тонкую в продольном направлении кювету, что обеспечит хороший отвод тепла, выделяющегося при полимеризации, а эффективную длину пробега можно сделать сколь угодно большой, увеличивая коэффициент отражения зеркал ИФП.

При рассеянии света неоднородной средой, помещенной в ИФП, интенсивность рассеянного света на выходе определяется не только свойствами рассеивающей среды, но и аппаратной функцией ИФП. При выводе аппаратной функции нами были использованы два допущения. Во-первых, предполагается, что среда слабо рассеивает свет, поэтому применим первое борновское приближение. Во-вторых, полагается, что при однократном прохождении падающей и рассеянной волн через ИФП, заполненный случайно неоднородной средой, они приобретают кроме регулярного  $\delta$  случайный набег фазы  $\xi$  ( $\langle \xi \rangle = 0$ ), распределенный нормально с дисперсией  $D$ , и ослабляются за счет экстинкции в  $e^{-D}$  раз [9].

Из формулы (2) и сделанных допущений следует, что интенсивность света, рассеянного в направлении  $\theta$  на выходе ИФП равна

$$I = \frac{I_0 \Phi(\theta) (1 - R)^2 e^{-D}}{1 - 2Re^{-3D/2} \cos \delta + R^2 e^{-3D}} \left[ \frac{1 + R^2 e^{-2D}}{1 - R^2 e^{-2D}} (1 - R^2 e^{-3D}) + 2Re^{-\frac{3D}{2}} \right] \times \\ \times \frac{1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} R^n e^{-Dn(n+1)}}{1 - R^2 e^{-2D}} \quad (3)$$

Здесь  $R$  — коэффициент отражения зеркал;  $\delta = \frac{4\pi}{\lambda} h / \cos \theta$  — регулярный набег фазы, приобретаемый волной, распространяющейся под углом  $\theta$ , при однократном прохождении ИФП;  $h$  — расстояние между зеркалами ИФП. Формула (3) описывает распределение интенсивности рассеянного света, по форме подобное кольцам Эйри [10], причем интенсивность в максимуме больше интенсивности света, рассеянного в том же направлении без использования ИФП в  $W$  раз, где  $W$  — выигрыш в интенсивности рассеянного света, получаемый за счет применения ИФП

$$W = \frac{(1 - R)^2 e^{-D}}{(1 - Re^{-3D/2})^2} \left[ \frac{1 + R^2 e^{-2D}}{1 - R^2 e^{-2D}} (1 + R^2 e^{-3D}) + 2Re^{-3D/2} \right] \times \\ \times \frac{1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} R^n e^{-Dn(n+1)}}{1 - R^2 e^{-2D}} \quad (4)$$

Зависимость  $W$  от  $D$  при некоторых значениях  $R$  представлена на рис. 1. Видно, что выигрыш  $W$  монотонно падает с ростом  $D$ , т. е. чем слабее среда рассеивает свет, тем эффективнее применение предложенной методики.

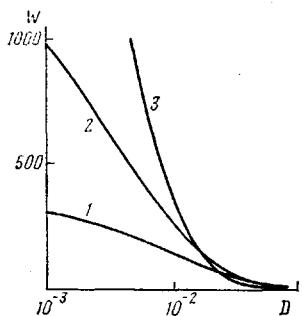


Рис. 1

Рис. 1. Графики функции  $W(D)$ , вычисленные по формуле (4) при значениях  $R=0,9$  (1); 0,95 (2) и 0,98 (3)

Рис. 2. Принципиальная схема экспериментальной установки. Пояснения в тексте

Для регистрации рассеянного света была собрана установка, схематично показанная на рис. 2. В качестве источника света 1 использовали гелий-неоновый лазер ЛГ-52-1 с длиной волны излучаемого света  $\lambda=0,6328 \text{ мкм}$ . Луч лазера расширялся линзами 2 и 4 и диафрагмой 3 и в виде параллельного пучка падал нормально на зеркало ИФП 5. Прощедшая и рассеянная волны проходили через линзу 6, в фокальной плоскости которой находилось изображение фотоумножителя 9 в зеркале 7. Зеркало 7 приводилось в движение исполнительным механизмом (гальванометром) 8, на который подавалось напряжение с генератора развертки осциллографа 10. Свет, отраженный от зеркала 7, фокусировался на фотоумножитель 9, сигнал с которого поступал на вертикальные пластины осциллографа 10. Таким образом осуществлялось сканирование и его синхронизация с разверткой осциллографа. При этом на экране осциллографа фиксировался профиль интенсивности света в фокальной плоскости линзы 6, который представляет собой спектр интенсивности неоднородностей среды, изрезанный кольцами Эйри; таким образом, огибающая максимумов профиля освещенности является спектральной интенсивностью неоднородностей. Осцилограммы фотографировали.

Для проверки работоспособности предложенной методики были проделаны эксперименты на модельных системах, которые качественно подтвердили теоретические расчеты.

Для исследования неоднородностей в полимеризующемся ММА реакционную смесь готовили следующим образом. В ММА квалификации ч. д. а. растворяли 1 вес.% инициатора — дициклогексилпероксидикарбоната. Полученный раствор многократно фильтровали для удаления пыли. Затем удаляли из раствора кислород путем барботирования аргона в течение 30 мин. Очищенный раствор переносили в кювету от спектрофотометра и для предотвращения растворения воздуха в поверхностных слоях реакционной массы плотно закрывали ее крышкой. Затем помещали кювету внутрь ИФП и фотографировали осцилограммы.

На рис. 3 показаны осцилограммы для различной степени конверсии. До конверсии  $\sim 30\%$  заметного увеличения интенсивности рассеянного света не наблюдалось, а в дальнейшем (рис. 3) интенсивность рассеяния увеличивалась с ростом конверсии, причем огибающие осцилограмм (рис. 4) имеют максимум при угле рассеяния  $\sim 0,006 \text{ рад}$ . Как следует из формулы (3), интенсивность рассеянного света пропорциональна спектральной интенсивности неоднородностей рассеивающей среды, т. е. кривые на рис. 4 представляют собой спектральную плотность мощности неоднородностей полимеризационной массы. Экстремальный характер спектральных кривых означает, что неоднородности сосредоточены в ограниченной полосе размеров, причем минимальный размер неоднородностей приблизительно равен  $50 \text{ мкм}$  (соответствует углу рассеяния  $\theta = -0,012 \text{ рад}$ ), наиболее вероятный  $\sim 100 \text{ мкм}$  ( $\theta = 0,006 \text{ рад}$ ), а максимальный, очевидно, ограничен размерами реактора.

Формирование концентрационной неоднородности можно объяснить следующим образом. В результате флуктуаций концентрации возникает первичная неоднородность размера  $\Lambda$ , имеющая превышение концентрации полимера над средним уровнем  $\Delta P$ . За счет диффузии эта неоднородность уменьшается со скоростью  $W_d = D \frac{\Delta P}{\Lambda^2}$  (последнее выражение — это второй закон Фика, записанный в конечных разностях). С другой сто-

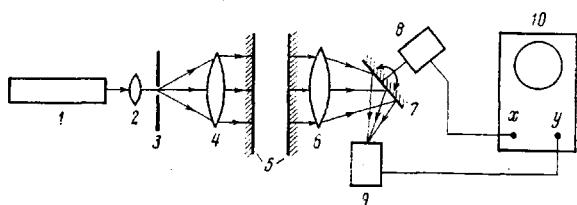


Рис. 2

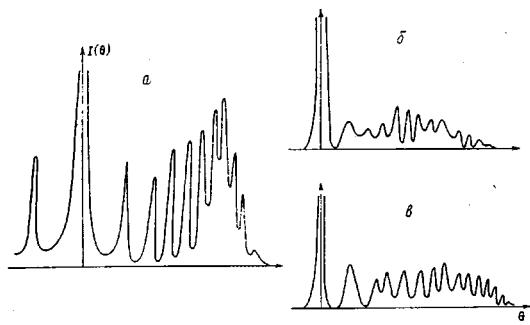


Рис. 3

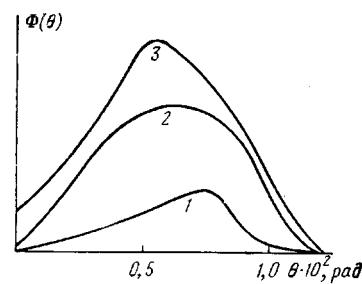


Рис. 4

Рис. 3. Осциллограммы для степени конверсии  $\sim 35$  (а),  $\sim 50$  (б) и  $\sim 65\%$  (в).  
Масштаб по оси ординат на рис. б, в уменьшен в 10 раз по сравнению с а

Рис. 4. Спектральные плотности мощности неоднородностей полимеризационной массы при конверсии  $\sim 35$  (1), 50 (2) и  $\sim 65\%$  (3)

роны, из-за гель-эффекта в области с большей концентрацией ПММА скорость полимеризации больше средней по объему реактора на  $\Delta W_n = F'(P)\Delta P$ , где  $F'(P)$  — зависимость скорости полимеризации от конверсии. Первичная неоднородность будет усиливаться, если  $\Delta W_n > W_d$ , т. е.

$$F'(P)\Delta P > D \frac{\Delta P}{\Lambda^2}, \quad \text{откуда } \Lambda > \sqrt{\frac{D}{F'(P)}}. \quad \text{Минимальный размер не-}$$

однородностей, таким образом,  $\Lambda_{\min} = \sqrt{\frac{D}{F'(P)}} \approx 10 \text{ мкм}$  для реальных значений  $D$  и  $F'(P)$  [11, 12], что удовлетворительно согласуется с экспериментально найденным значением.

Из приведенного рассуждения ясно, что скорость роста первичной неоднородности тем больше, чем больше ее размер. Однако интенсивность флуктуаций концентрации (скорость зарождения первичных неоднородностей) падает с увеличением их размера. Конкуренция этих противоположных тенденций приводит к ограничению спектра неоднородностей как в области крупных, так и в области мелких масштабов, что и наблюдалось в эксперименте.

Авторы благодарят В. А. Кабанова за ценные замечания при обсуждении результатов работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Рошупкин В. П., Коцервинский В. В., Карапетян З. А., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 5. С. 317; Коцервинский В. В., Карапетян З. А., Рошупкин В. П., Смирнов Б. Р., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2425.
- Рошупкин В. П., Озерковский Б. В., Калмыков Ю. Б., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 699.
- Логунов В. М. Дис... канд. хим. наук. Ярославль, 1980.
- Калачиц И. И., Зубов В. П., Кузьмин М. Г., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 576.
- Бугрова Т. А., Дьячков А. И., Ефимов А. Л., Ефимов Л. И., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 9. С. 646.
- Овчинникова Ю. И., Дьячков А. И., Фомин В. А., Радбиль Т. И., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 1. С. 76.
- Левинский А. И., Дьячков А. И., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 700.
- Краткая химическая энциклопедия. М., 1965.
- Рытов С. М., Кравцов Ю. А., Татарский В. И. Введение в статистическую радиофизику. Случайные поля. М., 1978. С. 2.

10. Вольф М., Борн Э. Основы оптики. М., 1970. С. 297.
11. Hopfenberg H. B., Stannet V. T., Jacques C. H. // J. Appl. Polymer Sci. 1975. V. 19. № 9. P. 2485.
12. Hayden P., Melvill H. // J. Polymer Sci. 1960. V. 43. № 141. P. 201.

Поступила в редакцию  
31.III.1986

**FORMATION OF CONCENTRATIONAL HETEROGENEITY  
IN POLYMERIZABLE METHYL METHACRYLATE**

Levinskii A. I., Mensov S. N., D'yachkov A. I., Zubov V. P.

**S u m m a r y**

Polymerization of methyl methacrylate in bulk has been studied using the improved small-angle light scattering method. On the autoacceleration stage the formation of macroscopic three-dimensional regions of conversion fluctuations having the characteristic dimensions from 50  $\mu\text{m}$  up to reactor size is observed. The formation of heterogeneity is explained by increase of concentration fluctuations of the polymer by the positive reverse relation as a result of gel effect.