

УДК 541.64:539.2

ДВА ТИПА ГЕЛЕЙ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

Сальников В. А., Больбит Н. М.

Моделированием процесса радикальной полимеризации бифункциональных мономеров в кубической решетке методом случайных блужданий растущего конца цепи без возвратов и самопересечений показано, что структура гелей на ранних стадиях конверсии двойных связей (< 20%) зависит от активности подвешенных к цепи двойных связей. С ростом активности происходит переход от системы рыхлых взаимопроницающих цепей к системе компактных клубков, соединенных тяжами. При этом гетерогенность геля, оцениваемая радиусом корреляции, минимальна при некоторой промежуточной активности.

Идеи теории перколяции в последнее время применяют при решении проблем гелеобразования [1]. Для процессов радикальной трехмерной полимеризации и сополимеризации особенно плодотворной оказались кинетическая перколяционная модель Хермана [2], которая предполагает одновременный рост многих кластеров (разветвленных полимерных клубков) на решетке. Авторы получили зависимость точки гелеобразования X_c от ряда параметров

$$X_c \sim c_i^{0,42} f_i^{-0,45} / (1 - c_s), \quad (1)$$

где c_0 , c_i и c_s — начальные концентрации моно-, би-функциональных мономеров и растворителя соответственно, причем $c_0 + c_i + c_s = 1$, $f_i = c_i / (c_0 + c_i)$, а c_i — концентрация иницирующих радикалов. Как показано в работе [2], формула (1) находит качественное объяснение с позиций теории самосогласованного поля Флори и Штокмайера. В рамках этого класса моделей исследовано влияние диффузии в работе [3].

Настоящая работа посвящена выяснению роли в процессе гелеобразования относительной активности свободной, т. е. принадлежащей мономеру, и подвешенной, т. е. принадлежащей полимеру, двойных связей и является развитием модели Хермана. Имеющиеся по этому вопросу экспериментальные данные неоднозначны [4–8], а в большинстве случаев произвольно полагают реакционные способности тех и других связей одинаковыми.

Была принята следующая схема расчета, близкая к принятой в работе [9]. В узлах кубической решетки $l \times l \times l$ располагаются момеры, содержащие две двойные связи. Иницирование полимерной цепи осуществляли двумя способами. В первом варианте в начальный момент случайным образом выбранный узел превращается в радикал, и последовательный рост происходит путем блуждания радикала к ближайшим узлам, содержащим хотя бы одну реакционноспособную связь. Каждый узел может посещаться таким образом дважды. Гибель радикала происходит как замуровыванием между полностью прореагировавшими узлами, так и при выходе его за границы решетки. Следующий радикал может иницировать цепь в любом узле решетки, имеющем свободную двойную связь и т. д. Счет прекращается при достижении протекания с выбранной грани куба на противоположную. Назовем этот вариант внутренним иницированием. Во втором варианте (внешнее иницирование) радикалы зарождаются исключительно на границе решетки, что эквивалентно приходу растущей полимерной цепи в данный объем извне. В остальном

Таблица 1

Значения конверсии двойных связей и степени циклизации в точке протекания при различных значениях параметра P_0 и размера решетки (внешнее иницирование)

l	P_0	$X_l, \%$	β_l	N
100	0,001	3,6±0,6	0,0014±0,0002	50
80	0,001	5,3±0,8	0,0019±0,0002	50
70	0,001	5,7±0,5	0,0022±0,0002	100
40	0,001	9,8±1,0	0,0047±0,0005	100
32	0,001	10,9±1,0	0,0062±0,0005	250
100	0,01	2,2±0,5	0,0046±0,0002	50
80	0,01	3,7±0,5	0,0048±0,0003	50
70	0,01	3,9±0,5	0,0049±0,0002	100
40	0,01	8,6±0,9	0,0076±0,0006	100
32	0,01	9,5±0,7	0,0090±0,0006	200
100	0,1	1,69±0,22	0,0357±0,0004	50
80	0,1	1,85±0,21	0,0352±0,0007	50
70	0,1	2,38±0,21	0,0358±0,0004	150
40	0,1	4,7±0,4	0,0377±0,0007	150
32	0,1	6,0±0,4	0,0391±0,0006	400
100	1	1,81±0,17	0,2311±0,0008	100
80	1	2,24±0,09	0,2300±0,0005	450
70	1	2,61±0,10	0,2299±0,0005	550
40	1	4,59±0,17	0,2267±0,0008	600
32	1	5,48±0,19	0,2260±0,0009	650
100	10	3,5±0,4	0,4446±0,0005	50
80	10	3,93±0,18	0,4440±0,0002	400
70	10	4,40±0,16	0,4432±0,0002	550
40	10	7,09±0,25	0,4400±0,0003	650
32	10	8,5±0,3	0,4374±0,0004	600
100	100	3,9±0,4	0,4879±0,0003	50
80	100	5,6±0,3	0,4871±0,0001	250
70	100	5,96±0,27	0,4864±0,0001	450
40	100	10,8±0,4	0,4816±0,0002	650
32	100	14,3±0,6	0,4789±0,0003	650

Таблица 2

Значения конверсии двойных связей в точке протекания при различных значениях параметра P_0 и размера решетки (внутреннее иницирование)

l	P_0	$X_l, \%$	N	l	P_0	$X_l, \%$	N
100	0,001	2,89±0,21	100	100	1	1,38±0,18	50
70	0,001	4,4±0,3	100	70	1	2,15±0,12	200
40	0,001	7,3±0,5	150	40	1	3,59±0,26	150
32	0,001	9,3±0,5	200	32	1	4,50±0,23	200
100	0,01	1,97±0,15	100	100	10	2,40±0,26	50
70	0,01	3,23±0,22	150	70	10	3,27±0,21	150
40	0,01	6,5±0,4	150	40	10	5,2±0,4	150
32	0,01	8,2±0,4	200	32	10	6,1±0,4	200
100	0,1	1,31±0,10	100	100	100	3,4±0,4	50
70	0,1	2,02±0,12	200	70	100	4,67±0,28	150
40	0,1	3,74±0,24	150	40	100	7,5±0,5	150
32	0,1	4,86±0,27	200	32	100	10,4±0,6	200

Замуровывание радикалов запрещено

100	1	1,45±0,11	100	100	100	2,71±0,17	150
70	1	1,99±0,19	100	70	100	4,19±0,28	100
48	1	—	0	48	100	7,1±0,7	50
40	1	3,7±0,5	50	40	100	7,6±0,6	100
32	1	4,5±0,5	50	32	100	10,3±0,7	150

варианты идентичны. Влияние диффузии на рост цепи оценивали моделированием двух крайних ситуаций. В одной допускается замуровывание радикала, в другой — при каждом замуровывании счет аннулируется. Фиксировали следующие характеристики процесса.

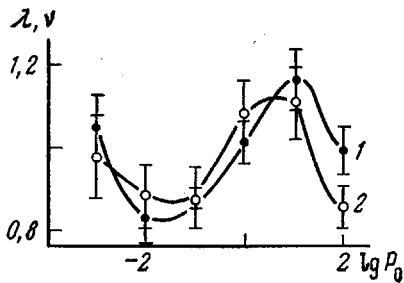


Рис. 1. Зависимость показателей λ (1) и ν (2) от параметра P_0

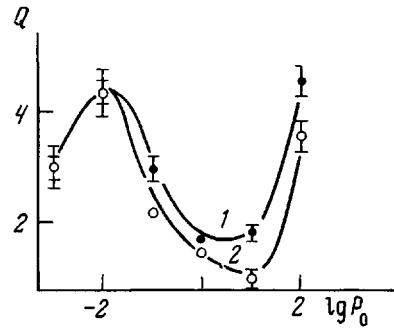


Рис. 2. Зависимость коэффициента Q от параметра P_0 при внешнем (1) или внутреннем (2) иницировании

Порог протекания $X_l = (N_1 + N_2) / (2l^3)$, где $N_1 + N_2$ — полное число образовавшихся полимерных связей к моменту протекания; $2l^3$ — максимально возможное число связей в решетке; N_1 — число всех узлов, посещенных радикалами; N_2 — число узлов посещенных дважды.

Степень циклизации в момент протекания $\beta = N_2 / (N_1 + N_2)$. Заметим, что $\beta = 0$ для линейного и $\beta = 1/2$ для полностью сшитого полимера. Параметром модели задана величина $P_0 = w_2 / w_1$, где w_2 и w_1 — относительные вероятности реагирования с радикалом подвешенной и свободной двойных связей соответственно.

Постулировали, что если среди ближайших к радикалу пяти соседних узлов содержится хотя бы одна свободная функциональность, то происходит образование связи. В случае нахождения радикала на границе куба шаги за пределы и внутрь решетки принимали равновероятными.

Для решетки размером l процедуру вычислений фиксируемых характеристик многократно (50–650 раз) повторяли и полученный массив данных использовали при статистической обработке. Значения X_l для решеток с l из интервала $l = 32 - 100$ экстраполировали к $l \rightarrow \infty$.

Основные исходные данные приведены в табл. 1, 2. Для экстраполяции использовали зависимости вида [10]

$$X_l = X_c + Al^{-1/\lambda}, \quad X_c = 0, \quad (2)$$

где X_c — предельное значение X_l при $l \rightarrow \infty$. Так как в настоящей модели в любой момент времени в решетке размера l находится только один радикал, то экстраполяция к $l \rightarrow \infty$ означает одновременно экстраполяцию к нулевой концентрации радикалов. Подстановка $c_l = 0$ в формулу (1) дает $X_c = 0$. Фиксирование значения $\lambda = 1$ в ряде вариантов приводило к бессмысленному значению $X_c < 0$ за пределами погрешности вычислений. Регрессионный анализ при неоднородности дисперсий подтвердил разумность выбранных аппроксимаций и дал возможность найти значения λ , A . При определении доверительного интервала принимали доверительную вероятность равной 0,95. Было проведено также вычисление индекса ν радиуса корреляции L в аппроксимации вида $L \sim X^{-\nu}$. Обычно $L \sim |X - X_c|^{-\nu}$ [11], однако в данной задаче $X_c = 0$. Использовали степенной закон $W_l \sim l^{-1/\nu}$, где $W_l^2 = \langle (X_l - \langle X_l \rangle)^2 \rangle$. В качестве оценки W_l брали среднеквадратичную ошибку S_{Ml} . Погрешность оценки W_l вычисляли стандартным образом [12]. Зависимости показателей λ и ν от параметра модели P_0 носят немонотонный характер (рис. 1).

Поскольку λ и ν статистически неразличимы практически во всем изученном интервале P_0 , зависимость (2) допустимо интерпретировать как взаимосвязь радиуса корреляции с конверсией двойных связей X , заменяя X_l и l на X и L соответственно

$$L = QX^{-\lambda}$$

$Q = A^\lambda$ и, как λ , немонотонно изменяется с ростом P_0 (рис. 2). Исполь-

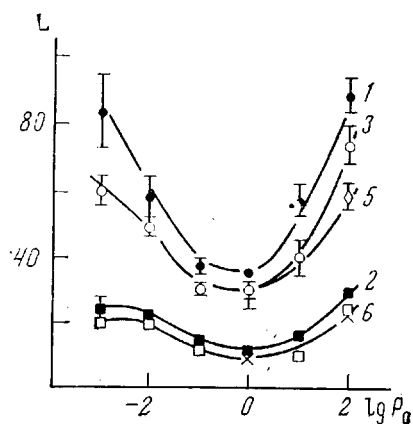


Рис. 3

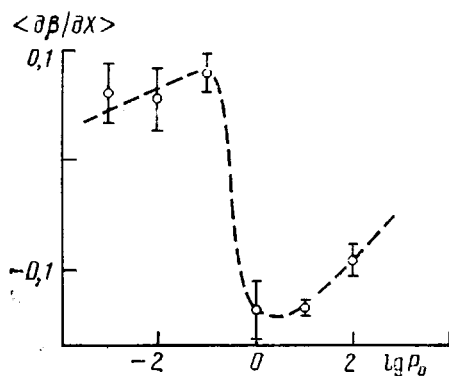


Рис. 5

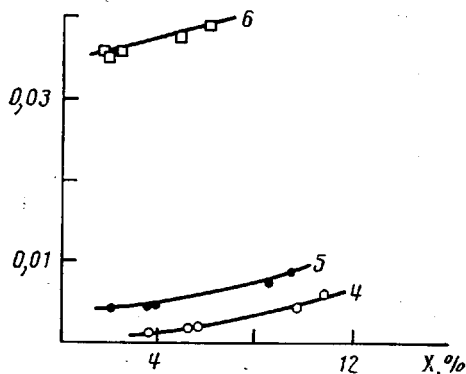
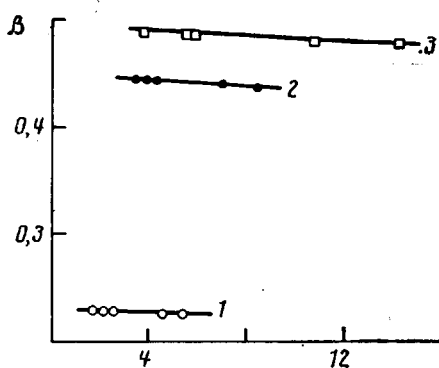


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость радиуса корреляции от параметра P_0 при $X=0,05$ (1, 3, 5) и 0,15 (2, 4, 6). 1 и 2 — внешнее инициирование; 3, 4 — внутреннее; 5, 6 — замуровывание радикалов запрещено (кривые 4 и 6 совпадают)

Рис. 4. Зависимость степени циклизации от конверсии двойных связей. $P_0=1$ (1), 10 (2), 100 (3), 0,001 (4), 0,01 (5) и 0,1 (6). Внешнее инициирование

Рис. 5. Зависимость среднего значения $\partial\beta/\partial X$ от параметра P_0 . Внешнее инициирование

зую полученные значения Q и λ , можно вычислить зависимость радиуса корреляции L от P_0 при различных степенях конверсии X (рис. 3). Экстремальную зависимость L от P_0 с минимумом при $P_0 \sim 1$ можно интерпретировать как переход от гомофазного (нисходящая ветвь) к гетерофазному (восходящая ветвь) гелеобразованию.

В области $P_0 < 1$ полимеризат представляет собой систему рыхлых взаимопроникающих кластеров. По характеру воздействия на структуру геля уменьшение P_0 подобно введению в систему инертного растворителя или монофункционального сомомера. При $P_0 > 1$ образуются компактные, изолированные клубки с высокой близкой к предельной для данного P_0 степенью циклизации β (зерновая модель) [13]. Замурование подвешенных двойных связей в недрах клубка при этом приводит к падению β с ростом X ; в ситуациях $P_0 < 1$ картина обратная (рис. 4). Принципиальное различие двух механизмов гелеобразования проявляется в разрыве среднего значения производной $\partial\beta/\partial X$ вблизи $P_0=1$ (рис. 5). А в интервале конверсий $X \leq 0,15$ гель неоднороден при любых P_0 , так как радиус корреляции в окрестности зарождения цепи (внутреннее инициирование) меньше аналогичной величины на границе кластера (внешнее инициирование) (рис. 3). Влияние диффузии сказывается лишь при внутреннем инициировании и больших P_0 , когда замуровывание макроради-

калов заметно влияет на структуру геля. Так как скорость диффузии зависит от температуры, появляется возможность экспериментально определить по температурной зависимости радиуса корреляции из данных по светорассеянию область P_0 : при $P_0 < 1/L$ практически не зависит от T , а при $P_0 > 1/L$ уменьшается с ростом T .

Проведенный анализ свидетельствует о том, что образование из бифункциональных мономеров полимерных гелей двух типов, узлами которых в одном случае служат тетрафункциональные химические узлы сетки, в другом компактные клубки сильно циклизированных макромолекул, может быть обусловлено различием в активностях свободной и подвешенной к гелю двойных связей. Можно представить, что специфика каждого из них предопределяет такую кинетику, при которой начальное структурное различие в силу концентрационных эффектов по ходу процесса еще более усугубляется. Если эти соображения верны, то автокаталитический характер механизма [5], по-видимому, снимает жесткие требования к абсолютной величине отклонения P_0 от единицы в ту или иную сторону, так что для мономеров одного гомологического ряда можно наблюдать оба варианта кинетики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. С. 368.
2. Vansil R., Herrman H. J., Staufer D. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1985. № 3. P. 175.
3. Vansil R., Herrman H. J., Staufer D. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 5. P. 998.
4. Ishizu K., Nunomura M., Forutomi T. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1986. V. 24. № 6. P. 607.
5. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопан Н. С. Сетчатые полимеры. М., 1979. С. 248.
6. Stadler R. // Macromolek. Chem. 1986. V. 187. № 4. S. 723.
7. Игнатов В. Н., Васнев В. А., Виноградов С. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 899.
8. Платэ Н. Э., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М., 1977. С. 348.
9. Kloosterboer J. G., van de Hei G. M. M., Boots H. H. J. // Polymer Commun. 1984. V. 25. № 12. P. 354.
10. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. // Успехи физ. наук. 1975. Т. 117. № 3. С. 401.
11. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979. С. 416.
12. Зайдель А. Н. Элементарные оценки ошибок измерений. Л., 1978. С. 96.
13. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. И. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М., 1983. С. 232.

Филиал Научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
30.VI.1987

TWO TYPES OF GELS IN POLYMERIZATION OF BIFUNCTIONAL MONOMERS

Sal'nikov V. A., Bol'bit N. M.

Summary

Radical polymerization of bifunctional monomers has been simulated by random walks of the growing chain end without returns and self-intersections in cubic lattice. For initial stages (<20% of double bonds conversion) the structure of gels is shown to depend on activity of double bonds connected with a chain. An increase of activity is accompanied by the transition from the system of friable interpenetrating chains to the system of compact coils joined by filaments. The heterogeneity of a gel evaluated by means of the correlation radius is minimal for some intermediate activity.