

УДК 541.64:542.942

ОСНОВНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ОБЛАСТИ ГЕЛЬ-ЭФФЕКТА И ИХ ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

Будтов В. П., Подосенова Н. Г.

Проведен анализ изменения скорости квадратичного обрыва с глубиной превращения мономера X в процессе радикальной полимеризации виниловых мономеров. Установлено, что динамика изменения k_o с X определяется как величиной приведенной температуры (разность температур полимеризации и стеклования системы), так и ММ образующегося полимера в виде инварианта $\sqrt{X}[\eta]$. Проведена теоретическая интерпретация этих экспериментальных закономерностей, основанная на представлении о процессе самодиффузии цепных молекул в концентрированных растворах. Показано, что за динамику изменения величины k_o с X отвечают два фактора — уменьшение локальной подвижности звеньев макромолекул и увеличение межмолекулярного взаимодействия цепей. Параметры модели инвариантны к условиям проведения процесса и типу мономера.

Хорошо известен факт так называемого гель-эффекта при радикальной полимеризации винильных мономеров [1]. В настоящее время установлено, что причина этого эффекта — уменьшение скорости квадратичного обрыва радикалов с конверсией, однако вопрос о физической природе явления и их количественного описания остается дискуссионным. Так, в работах [2, 3] предполагают, что кинетическим следствием перехода полимеризующейся системы в структурированное состояние является не только резкое падение скорости квадратичного обрыва макрорадикалов, но и изменение самого механизма гибели активных центров, в частности появление мономолекулярного обрыва цепи в результате «застривания» макрорадикалов. После начала автоускорения полимеризация характеризуется наличием незатухающего постэффекта, а полимеризующаяся система — микронеоднородной структурой.

В настоящей работе предпринята попытка использования современной молекулярной теории диффузионного движения макромолекул [4] для построения количественной модели, описывающей изменение скорости квадратичного обрыва радикалов. При этом главное внимание сосредоточено на выявлении возможности описания этого изменения в терминах молекулярных параметров полимеризационной системы. Вопросы, связанные с изменением скорости обрыва в результате их «застривания» [2] и микронеоднородности структуры [3], в работе не рассмотрены. Учет этих эффектов, по нашему мнению, должен составить второй этап построения молекулярной теории гель-эффекта.

Основные теоретические соотношения. В основе развивающейся теоретической интерпретации лежит тождественность механизмов молекулярных движений, определяющих самодиффузию макромолекул и самодиффузию радикалов, описывающую скорость квадратичного обрыва. Тогда уравнение Смолуховского, которое, как было показано недавно в работе [5], имеет вид

$$k_o \approx RD, \quad (1)$$

где R — среднеквадратичный радиус макромолекулы, D — коэффициент поступательной диффузии. Это уравнение справедливо при $t \gg (R^2/D)$, что

всегда наблюдается при радикальной полимеризации, так как время жизни радикала t составляет $1,0-10$ с [1, 3], а $R^2/D \approx 10^{-2}-10^{-5}$ с.

Хорошо известно, что поступательное движение макромолекулы в растворах гибкоцепных полимеров осуществляется как за счет движения отдельных звеньев сегментов цепи, так и всей молекулы, включающей в себя тысячи молекулярных звеньев в целом. В соответствии с представлениями [4] о процессе самодиффузии цепных молекул в концентрированных растворах коэффициент самодиффузии макромолекул D определяется произведением следующих функций:

$$D \sim \frac{1}{\sqrt{M}} F_1(\sqrt{c[\eta]}) F_2\left(\frac{1}{T - T_c}\right) \quad (2)$$

Функция F_1 описывает влияние окружающей радикал матрицы на его подвижность. Ее величина определяется ростом межмолекулярных гидродинамических взаимодействий, приводящих к переходу трансляционного движения макромолекулы к раузовскому типу, а при больших концентрациях — к рецессии. В соответствии с расчетами в области умеренных концентраций

$$\left(c < c^* = 0,64 \frac{\ln^2(4,45[\eta])}{[\eta]} \right)$$

имеем для F_1 [4]

$$F_1 = 1,843 \exp(-1,27\sqrt{c[\eta]}) \quad (3)$$

В области больших концентраций ($c > c^*$), используя представления скейлинга, получаем

$$F_1 = \frac{7,9 \ln^4(4,45[\eta])}{c^2 [\eta]^2} \quad (4)$$

Видно, что в случае умеренных и больших концентраций удобным параметром приведения для F_1 является произведение $c[\eta]$. Подобные соотношения для F_1 , хотя и близки к тому, что приводятся в литературе, но соответствуют экспериментальным данным в значительно более широком интервале концентраций [4].

Функция F_2 описывает зависимость D от локальной подвижности звеньев цепи и пропорциональна коэффициенту диффузии сегмента

$$F_2 \sim D_c(c) \sim e^{\frac{B}{f_\pi - \beta c}} \sim e^{\frac{B}{\Delta T \langle \alpha \rangle}} \quad (5)$$

$$\Delta T = T - T_c$$

$$T_c = \frac{\alpha_\pi X T_{\text{сп}} + \alpha_m (1 - X) T_{\text{см}}}{\alpha_\pi X + (1 - X) \alpha_m} \quad (5a)$$

$$\beta = f_m - f_\pi, \quad \langle \alpha \rangle = \alpha_\pi c + \alpha_m (1 - c) \quad (5b)$$

$$f_m = \alpha_m (T - T_{\text{сп}}), \quad f_\pi = \alpha_\pi (T - T_{\text{сп}}),$$

где B — параметр теории, равный $1-2$; f_m и f_π — доля свободного объема мономера и полимера; T_c , $T_{\text{сп}}$, $T_{\text{см}}$ — температуры стеклования системы, полимера и мономера; $\langle \alpha \rangle$, α_π , α_m — соответственно коэффициенты термического расширения (более строго см. [6]).

Для описания концентрационной зависимости D от c существенны обе функции F_1 и F_2 , относительная значимость которых зависит от области c , M_w и ΔT .

На рис. 1 представлен графический анализ зависимости F_1 и F_2 от c , ΔT и M_w . Видно, что характер их зависимости от c существенно различен.

1. F_1 зависит от c с насыщением в области больших c , в то время как F_2 возрастает во всем интервале c .

2. F_1 возрастает с ростом $M_w([\eta])$ полимера, но практически не зави-

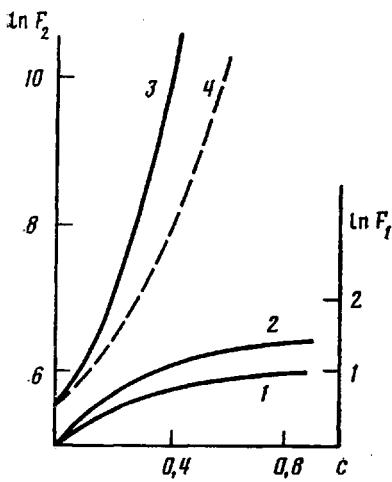


Рис. 1

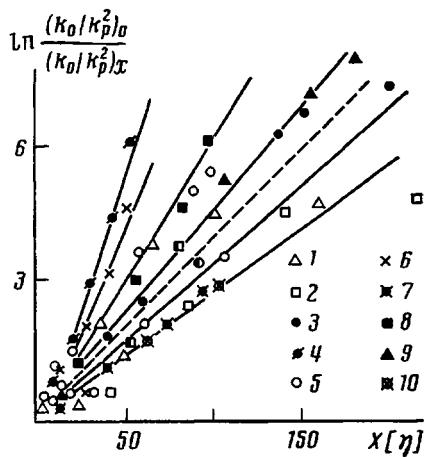


Рис. 2

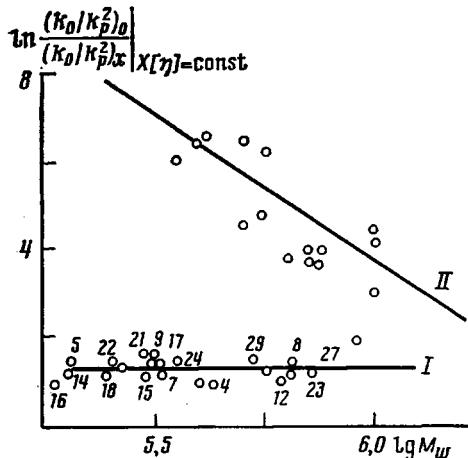


Рис. 3

сит от температуры эксперимента. Для F_2 характерно обратное: температура влияет на динамику изменения F_2 с c , а M_w не влияет ни на абсолютные значения F_2 , ни на характер кривой. Исходя из полученного вида функций F_1 и F_2 и формулы (1) имеем

$$\ln k_0 \sim A_1 + \frac{A_2}{\Delta T} + A_3 \sqrt{X[\eta]}, \quad (6)$$

где A_i — численные коэффициенты.

Развиваемая теоретическая интерпретация экспериментальных закономерностей о зависимости k_0 от X , M , T отличается от описанной в работах О'Дрисколла [7], Хэмилека [8, 9], Сондберга [10] и Бруна — Каминского — Гладышева [11] выбором вида функциональных соотношений для D . Во-первых, в цитируемых работах рассматривается либо один из факторов (F_1 или F_2), либо используются соотношения для $D(c, M)$, недостаточно хорошо описывающие экспериментальные данные [4, 12, 13]. В то же время предлагаемые соотношения позволяют описывать физические изменения полимеризационной среды в процессе полимеризации параметрами ΔT и $X[\eta]$, характеризующими как удаленность от стеклообразного состояния так и эффективный объем, занимаемый макромолекулами при данных $[\eta]$ и X . Значения этих параметров зависят от конверсии и от свойств образующегося продукта (T_{cn} , ММ).

Экспериментальные данные. В таблице приведены основные параметры исследованных полимеризационных систем и процессов: температуры по-

Условия проведения процессов полимеризации и объекты исследования

Образец, №	Мономер *	T°	Инициатор **	[I] · 10 ² , моль/л	Литера-тура	Примечание
1 2	МА-1	50	ДАК	1,53 2,6	[14]	$T_{\text{сп}}=100^\circ$
3 4	МА-1	70	ДАК	1,53 2,6		
5 6	МА-1	90	ДАК	1,53 2,6		
7 8 9 10	МА-1	60	ПЛ	1,0 *** 1,0 **** 1,0 1,0	[15] [15]	$T_{\text{сп}}=-35^\circ$
11	МА-1	130	Термоиниции-рование		[16]	
12 13		140 45	То же ДАК	1,25		
14 15	Стирол	45	ДАК	5,0 20	[9]	$T_{\text{сп}}=100^\circ$
16 17	Стирол	90	ПВ	0,26 0,644	[17, 18]	
18	Стирол	90	ТБПВ	9,86		
Образец, №	Мономер *	T°	Инициатор **	[I] · 10 ² , моль/л	Литера-тура	Примечание
19				3,8		
20 21	Стирол	80	ТБПВ	3,8 9,97		
22 23 24	Стирол	100 100 100	ТБПВ ТБПВ Термоиниции-рование	1,12 3,75 —		
25		140	То же	—		
26 27	МА-2	90	ДАК ПВ	0,32 0,6	[7]	$T_{\text{сп}}=60^\circ$
28 29 30 31	САН	70	ДАК ДАК ПВ ДАК	0,6 0,6 0,6 8,5	[18]	$T_{\text{сп}}=100^\circ$
32 33	МА-1	70	ДАК	1,7 1,7	[19]	
34	МА-1	90	ДАК	5		

* МА-1 — метилметакрилат, МА-2 — этилметакрилат, САН — сополимер стирола с акрилонитрилом (25-75).

** ПЛ — перекись лаурила, ПВ — перекись бензоила, ТБПВ — трет-бутилпербензоат.

*** Добавлено 0,03 моль/л н.лаурилмеркаптана.

**** Добавлено 0,01 моль/л н.лаурилмеркаптана.

лимеризации T , стеклования полимера $T_{\text{сп}}$, тип инициатора и его концентрации [I], тип мономера. Для характеристики физического состояния полимеризационной системы использовали понятие о приведенной температуре, ΔT и эффективном объеме $X[\eta]$ молекул образующегося полимера. Варьирование условий проведения процесса позволило изменять ММ образующихся продуктов в пределах $5 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^6$, ΔT — в пределах 20–230°, $X[\eta]/V^1$ — в пределах 0–200.

¹ Здесь V — парциальный объем полимера.

Определение величины отношения k_o/k_p^2 (k_p – константа скорости роста) на разных глубинах превращения мономера выполнено методом производных моментов ММР [13], методом «разностных» хроматограмм [13], а также путем анализа кинетических данных с использованием хорошо известных соотношений [1]. При этом принято, что $k_{\text{расп}}$ не зависит от X .

На рис. 2 представлены зависимости k_o/k_p^2 от $X[\eta]$ для всех исследованных процессов, приведенных в таблице. Видно, что в выбранных координатах зависимости k_o/k_p^2 не могут быть представлены единой кривой, исходящей из начала координат, как это было показано в работах [15, 19]. Аналогичный веер кривых наблюдали и при анализе зависимости k_o/k_p^2 от ΔT для всех исследованных процессов. Это обусловлено тем, что процессы, сравниваемые на рис. 2, в значительной степени различаются как значением M_w образующегося продукта, так и ΔT . В то же время обобщение зависимостей k_o/k_p^2 наблюдали тогда, когда ограничивали выбор экспериментального материала, группируя его в области близких M_w образующегося продукта [19] или группируя его в области близких ΔT [15], но различной M_w . Отмеченное отклонение использовано для исследования влияния M_w и ΔT на динамику изменения k_o/k_p^2 в процессе полимеризации.

Из рис. 3 видно, что при значениях $X[\eta] \leq 25$ и $T > T_c(X)$ ($\Delta T > 100$) изменение k_o/k_p^2 с $X[\eta]$ не зависит от M_w . Вследствие этого $X[\eta]$ является такой координатой, которая позволяет обобщить зависимости k_o/k_p^2 от X в этом интервале переменных. При $X[\eta] > 25$ увеличение M_w образующегося продукта понижает степень изменения k_o/k_p^2 в процессе полимеризации стирола и метилметакрилата (ММА). В результате не наблюдается инвариантность $X[\eta]$, что и приводит к отклонению экспериментальных данных от обобщенной кривой.

В процессе полимеризации MMA (рис. 4) при $T < T_{\text{сп}}$ происходит резкое увеличение $1/\Delta T$ (кривые 5, 6)² и понижение динамики изменения k_o/k_p^2 от $X[\eta]$ более чем в 3 раза. Из рис. 4 также видно, что с ростом M_w образующегося продукта зависимость $1/\Delta T$ от $X[\eta]$ сдвигается в область больших значений $X[\eta]$. Это обусловлено тем, что величина X , которая определяет значение $T_c(X)$, а следовательно, и ΔT , растет с уменьшением $[\eta]$ для фиксированного значения $X[\eta]$.

Обобщенное соотношение для описания динамики изменения $k_o/k_p^2 - X$. Используя весь экспериментальный материал, приведенный в таблице и на рис. 2 с помощью ЭВМ были определены числовые значения параметров соотношения (6). Окончательно получаем

$$\ln \frac{(k_o/k_p^2)_0}{(k_o/k_p^2)_x} = - \frac{222}{T - T_{\text{сп}}} + \frac{222}{\Delta T} + 0,38 \sqrt{X[\eta]} \quad (7)$$

Соотношение (7) позволяет одинаково описать всю совокупность данных независимо от условий их получения и ММ образующегося продукта. При этом параметры соотношения не зависят от типа мономера, инициатора и температуры полимеризации. Оно выявляет физическую природу явлений, определяющих изменение k_o с X , и позволяет предсказать интервал изменения k_o/k_p^2 в процессе полимеризации, исходя только из анализа начальных условий процесса и релаксационных свойств образующегося продукта $T_{\text{сп}}$.

На рис. 5 приведен графический анализ влияния слагаемых в соотношении (7) на динамику изменения k_o/k_p^2 с X . Видно, что при $T > T_c$ (кривые 1 и 2) характер изменения k_o/k_p^2 зависит от $[\eta]$ во всей области X . Это обусловлено тем, что полимеризационная система удалена от стеклообразного состояния во всем интервале X и определяющим фактором, ограничивающим молекулярное движение, является межмолекулярное взаимодействие цепей, зависящее от $[\eta]$. В то же время при полимеризации при температурах ниже T_c зависимость k_o/k_p^2 от X описывается более сложной кривой с некоторыми характерными точками. Так, например,

² В случае других мономеров при $T > T_{\text{сп}} X[\eta]$ может выступать в качестве единственной обобщенной координаты.

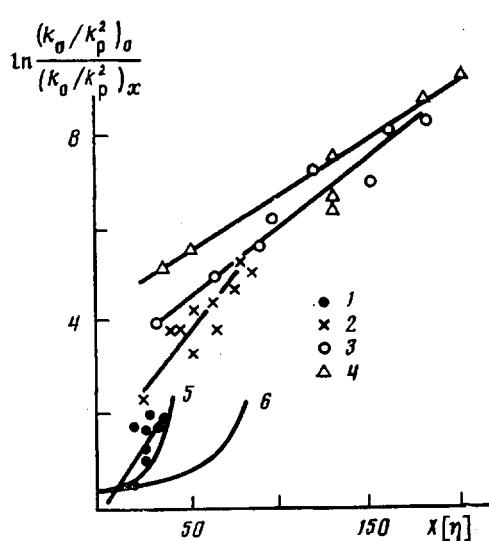


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость k_o/k_p^2 (1–4) и $1/\Delta T$ (5, 6) от $X[\eta]$ при полимеризации ММА. $T-T_c(X)=185$ (1), 145 (2), 100 (3) и 50 (4); $[\eta]=0,5$ (5) и 1,0 дл/г (6)

Рис. 5. Зависимость $A_2/(\Delta T)+A_3\sqrt{X[\eta]}$ от X при $T < T_c$ (1, 2) и $T > T_c$ (1', 2'); $[\eta]=-1,0$ (1, 1') и 0,1 дл/г (2, 2')

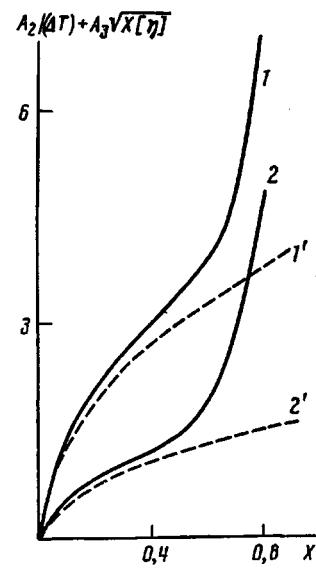


Рис. 5

можно ввести X^* , при достижении которой наблюдается резкое падение k_o/k_p^2 с X (на рис. 5 $X^* \approx 0,6$). При этом в области $X < X^*$ степень изменения k_o/k_p^2 с X существенно зависит от M_v образующегося полимера и не зависит от $T-T_c$. Так, с ростом $[\eta]$ в 10 раз при $X \approx X^* \ln k_o/k_p^2$ уменьшается в 3 раза, а при $X > X^*$ – только в 1,5 раза.

Подставляя формулы (5а) в формулу (7), получаем для области малых X

$$\ln \frac{(k_o/k_p^2)_0}{(k_o/k_p^2)_x} \approx 0,38 \sqrt{X[\eta]}, \quad (7a)$$

т. е. соотношение (7) не «видит» различного удаления системы от T_c в области малых X . Это обусловлено определяющей ролью при $X \leq X^*$ третьего слагаемого (т. е. $X[\eta]$) в формулах (7) и (7а), характеризующего межмолекулярное взаимодействие в растворе макромолекул. Ослабление влияния $[\eta]$ на форму зависимости k_o/k_p^2 от X при $T < T_c$ в области $X > X^*$ обусловлено тем, что характер зависимости $k_o - X$ определяется вторым слагаемым в формуле (7), величина которого зависит от концентрации полимера, т. е. T_c приближается к T . А это означает, что определяющим фактором, ограничивающим молекулярное движение в области больших концентраций, является уменьшение локальной подвижности звеньев макромолекулы.

Отмеченное принципиальное изменение механизма ограничения движения, которое происходит при сравнении процессов, проводимых при $T < T_c$ и $T > T_c$, специфическим образом отражается на форме кривых, описывающих изменение k_o в широком интервале X . Как видно из рис. 5, кривые, сгруппированные для процессов, проводимых при $T < T_c$, но отличающиеся значениями $M_v([\eta])$ образующегося продукта (кривые 1, 2), представляют собой характерный вид петли. Это хорошо согласуется с экспериментом, приведенным в работе [15]. Кривые для процессов, проводимых при $T > T_c$ и отличающиеся $[\eta]$ (кривые 1' и 2'), группируются в веер кривых, расходящихся из начала координат. Это также находится в согласии с экспериментом (рис. 2 и работа [19]).

Таким образом, проведенная теоретическая интерпретация, основанная на предположении об определяющей роли поступательной диффузии мак-

порадикала в процессе квадратичного обрыва, позволила выявить и разделить две существенно различные причины, отвечающие за динамику изменения величины k_o/k_p^2 с X . При этом их относительная значимость зависит только от соотношения температуры полимеризации и температуры стеклования T_c образующегося полимера. Однако предложенные соотношения не описывают в полной мере всех явлений в области гель-эффекта, которые могут влиять на скорость полимеризации и ММ образующегося продукта. Например, структурирование системы, автодеструкции, неравномерного распределения реагентов в системе и увеличение роли мономолекулярного механизма обрыва, которые, согласно представлениям, развивающимся в работах [21, 22], наблюдаются в области «развитого» гель-эффекта. Кроме того, соотношение (7) не учитывает уменьшение константы скорости роста в области автоторможения при $X > 0,95$ [1, 23]. Тем не менее соотношение (7) имеет большую практическую значимость. Это особенно наглядно видно при решении прямых задач химической кинетики прикладного характера: расчет ММР продуктов и скорости процесса.

В заключение благодарим участников семинара «Молекулярно-массовое распределение продуктов радикальной полимеризации, образующихся на глубоких степенях превращения мономера», проведенного в Ленинграде в ОНПО «Пластополимер» 30 октября 1984 г. и особенно Г. П. Гладышева, С. С. Иванчева и В. П. Зубова.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М., 1974. С. 237.
2. Зубов В. П. // Тез. докл. XXII конф. по высокомолек. соед. Алма-Ата, 1985. С. 12.
3. Дьячков А. И., Ефимов А. Л., Ефимов Л. И., Бугрова Т. А., Зубов В. П., Самарин А. Ф., Артемичев В. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 10. С. 2176.
4. Будтов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2575.
5. De Gennes P. G. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 6. P. 3316.
6. Будтов В. П., Консетов В. В. Тепломассоперенос в полимеризационных процессах. Л., 1983. 240 с.
7. Cardenas J. N., O'Driscoll H. F. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1976. V. 14. P. 883; 1977. V. 15. P. 1883.
8. Marten F. L., Hamielec A. E. // Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. 1978. V. 104. P. 43.
9. Balke S. T., Hamielec A. E. // J. Appl. Polymer 1984. V. 17. № 3. P. 431.
10. Брун Е. Б., Каминский В. А., Гладышев Г. П. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 1. С. 134.
11. Soh S. K., Sondberg D. C. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1982. V. 20. P. 133.
12. Nemoto N., Laundry M., Noh J., Kitano T., Wesson J., Yu. H. // Macromolecules 1985. V. 18. № 2. P. 308.
13. Meergaahl E., Amis E., Ferry J. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 2. P. 260.
14. Balke S. T., Hamielec A. E. // J. Appl. Polymer Sci. 1973. V. 17. P. 905.
15. Подосенова Н. Г., Лашинов М. Б., Ревнов Б. В., Череп Е. И., Зубов В. П., Будтов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2513.
16. Радиль Т. И., Штаркман В. П., Михалев Н. А. Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Горький, 1980. С. 17.
17. Подосенова Н. Г., Зотиков Э. Г., Бовкуненко О. П. // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 12. С. 2050; Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 2. С. 257.
18. Подосенова Н. Г., Будтов В. П., Докукина Л. Ф. // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. С. 1787 // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1302.
19. Подосенова Н. Г., Будтов В. П., Зотиков Э. Г. // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. № 2. С. 296.
20. Будтов В. П., Зотиков Э. Г., Подосенова Н. Г. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 7. С. 1461; А. 1977. Т. 19. № 7. С. 1643.
21. Кучалов С. И., Дьячков А. И., Левинский А. И., Зубов В. П., Кабанов В. А. Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 3. С. 653.
22. Гузеева Е. В., Ефимов А. К., Дьячков А. И., Зубов В. П., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 8. С. 287.
23. Иванчев С. С. Радикальная полимеризация. Л., 1984.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
23.XII.1986

MAIN EXPERIMENTAL REGULARITIES OF RADICAL POLYMERIZATION
IN THE GEL EFFECT REGION AND THEIR THEORETICAL
INTERPRETATION

Budtov V. P., Podosenova N. G.

S u m m a r y

The change of the rate of square termination with the degree of monomer conversion X for radical polymerization of vinyl monomers has been analysed. The dynamics of K_{ter} change depends both on the value of reduced temperature (the difference between polymerization and glass transition temperatures) and on M of the formed polymer as $\sqrt{X[\eta]}$ invariant. These experimental regularities are theoretically interpreted basing on selfdiffusion of chain molecules in concentrated solutions concept. The dynamics of K_{ter} change with X is shown to be related with decrease of local mobility of macromolecule units and with increase of intermolecular interaction of chains. The model parameters are invariant to process conditions and to the monomer type.