

**ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ОБРЫВА
В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ
МАССЫ РАДИКАЛА И МАТРИЦЫ**

Будтов В. П., Ревнов Б. В., Подосенова Н. Г.

Гель-эффект в радикальной полимеризации виниловых мономеров экспериментально изучен достаточно хорошо [1, 2]. Использование в последнее время информации о ММР позволило уточнить некоторые закономерности [3–5], выявить общий характер этого явления (явный и скрытый гель-эффект [6]) для разнообразных мономеров и инициаторов.

Хорошо известна и общая точка зрения на объяснение данного эффекта: это уменьшение константы скорости обрыва радикала k_o с ростом конверсии X и ММ. Существуют и различные количественные теории [7–9]¹, учитывающие зависимость k_o от X и ММ и более или менее удовлетворительно описывающие экспериментальные закономерности. Однако этим моделям присущ общий недостаток. Действительно, рассматривая зависимость константы обрыва k_o от ММ и концентрации, авторы работ [7–9] не разделяют ММ собственно радикала и среды (матрицы), в которой движется радикал. В то же время ММ матрицы определяется предысторией процесса полимеризации, а не мгновенными значениями концентраций реагентов. В связи с этим количественные результаты расчетов, не учитывающих подобное различие ММ, не могут быть верными. Существуют работы [4], указывающие на влияние ММ окружающей среды на степень гель-эффекта.

В этой работе на основе молекулярной теории [10] процессов само-диффузии цепных макромолекул в концентрированных растворах решается вопрос о влиянии на k_o ММ как собственно радикала M_p так и окружающей радикал матрицы M_m , а также проводится сопоставление с экспериментальными данными².

Расчет зависимости k_o от M_p и M_m . В теории [10] коэффициента само-диффузии D гибкоцепной макромолекулы учтено изменение с ростом объемной концентрации ϕ как коэффициента трения ζ сегмента, так и изменение внутримолекулярного гидродинамического взаимодействия между элементами цепи. Для D получено ($\phi[\eta] < 10$)³

$$D = \frac{kT}{\zeta N^{0.5}} \left(e^{-1.27\sqrt{\eta}} + \frac{1}{1.843 \sqrt{N}} \right) \quad (1)$$

Здесь N — число сегментов в макромолекуле радикала; $[\eta]$ — характеристическая вязкость раствора, зависящая от ММ матрицы M_m . Численные коэффициенты даны для простейшей модели цепи⁴.

Величина ζ в свою очередь зависит от концентрации ϕ и не зависит от ММ⁵. Используя простейшую теорию свободного объема [13], получаем

$$\zeta = \zeta_0 e^{\frac{A\phi}{1-\alpha\phi}} = \zeta_0 e^{\frac{A_1}{T-T_c} - \frac{A_1}{T-T_{c1}}}, \quad (2)$$

¹ Мы перечисляем здесь только работы, появившиеся в последнее время.

² Здесь сразу же надо заметить, что рассматривается область только умеренных и разбавленных концентраций ϕ , так как в области больших концентраций ($\phi > 0.6$) необходимо учитывать и зависимость константы скорости роста от ϕ , а также учитывать и другие факторы ([11, 12]).

³ Здесь приведено соотношение для θ -растворителя. В случае хорошего растворителя показатель 0,5 у N изменится и будет иметь величину 0,5–0,6.

⁴ На самом деле это соотношение достаточно хорошо описывает экспериментальные данные в более широкой области концентрации [10].

⁵ Не рассматривается область олигомеров, где ζ в некоторых случаях зависит от ММ [13].

где A , A_1 , a — эмпирические константы, $A \approx 2-4$; $a \approx 0,6-1$; $A_1 \approx 200-400$; T_c , T_{ci} — температуры стеклования раствора и растворителя; ζ_0 — коэффициент трения сегмента в растворителе.

Будем считать [14], что для константы скорости обрыва k_{on} радикала длиной N справедливо соотношение Смолуховского, т. е.

$$k_{on} = A_2 RD, \quad (3)$$

где A_2 — численный коэффициент, R — размер макромолекулы ($R \sim N^{0,5}$).

Тогда окончательно получаем

$$k_0 = k_{00} \left(e^{-1,27 \sqrt{\varphi[\eta]}} + \frac{1}{1,843 N^{0,5}} \right) f_1, \quad (4)$$

где $f_1 = \frac{\zeta}{\zeta_0}$ и не зависит от ММ (см. уравнение (2)); $k_{00} \rightarrow k_0$ при $\varphi \rightarrow 0$.

Видно, что в области малых концентраций ($\varphi[\eta] \ll 1$) k_{on} не зависит от N ,

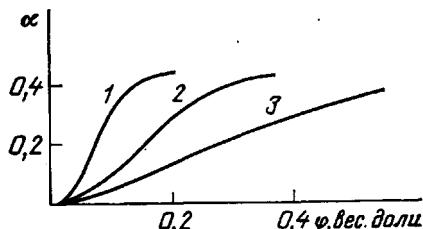


Рис. 1

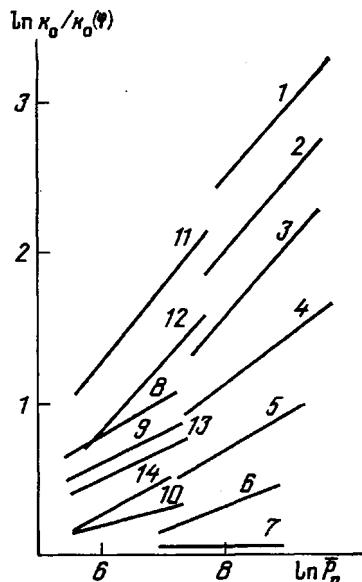


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость α от концентрации полимера. $[\eta]=3$ (1), 1 (2) и 0,35 г/дл (3)

Рис. 2. Зависимость относительной константы скорости обрыва от \bar{P}_n радикалов при полимеризации ММА (1-7) и стирола (9-14) в присутствии ПММА с $M_n=2 \cdot 10^5$ (1-7) и полистирола с $M_n=2,9 \cdot 10^5$ (9-11) и $2 \cdot 10^5$ (12-14). $\varphi=0,4$ (1, 12); 0,35 (2, 13); 0,3 (3, 9); 0,25 (4, 10); 0,2 (5, 11); 0,15 (6) и 0,1 (7)

Рис. 3. Зависимость α от концентрации полимера при полимеризации ММА (1) и стирола (2, 3). $M_n \cdot 10^5=2,9$ (1, 2) и 2 (3)

в области больших концентраций $k_0 \sim N^{-0,5}$. Зависимость k_0 от M_m дается первым слагаемым в скобках⁶. Реально существует распределение по ММ радикалов, и в экспериментах проявляется не величина k_0 , а усредненная по N величина $\langle k_0 \rangle$. Подобное усреднение скажется только на численных коэффициентах и не будет играть принципиальной роли. Распределение радикалов по N будет рассмотрено в последующей публикации.

⁶ Здесь не рассматривается область очень больших концентраций. В этой области концентраций движение макромолекулы является змееподобным, D фактически не зависит от ММ матрицы [10]. Зависимость D от φ и ММ рассчитывается с использованием теорий Скейлинга [10, 14], соответствующим образом строится и теория гель-эффекта [9].

Часто рассматривают зависимость k_o от N в виде соотношения

$$k_o \sim N^{-\alpha} \quad (5)$$

На рис. 1 приведены зависимости α от φ при разных ММ матрицы (разные величины $[\eta]$), рассчитанные по уравнению (4). Видно, что величина α возрастает с ростом φ от 0 до 0,5. При этом данная зависимость проявляется более резко в матрице большей ММ.

Сопоставление с экспериментальными данными. Чтобы проверить правильность соотношения (4), необходимо провести полимеризацию так, чтобы независимо изменялись как M_p , так и M_m . Это означает, что надо проводить полимеризацию мономера в растворе собственного полимера в мономере. Подобные данные наиболее широко представлены в работе [15]. В ней исследовалась полимеризация MMA, стирола, ВА в растворах собственных полимеров. Варьировалась ММ растворенного полимера и концентрация инициатора, т. е. ММ радикала. Изменение конверсии не превышало 7%. ММ радикалов оценивалась нами как v_n/v_i , где v_n, v_i — скорости полимеризации и инициирования⁷. Изменение k_o с ростом концентрации полимера оценивали как $\frac{k_o(\varphi)}{k_o(0)} = [v_n(\varphi)/v_i(0)(1 - \varphi)]^2$.

На рис. 2 приведены зависимости $k_o(\varphi)/k_o(0)$ от P_n радикалов для полимеризации MMA и стирола в указанных условиях, полученные путем обработки экспериментальных данных работы [15]⁸.

На рис. 3 дана зависимость α (см. уравнение (5)) от φ , рассчитанная по данным рис. 2. Видно, что величина α изменяется от нуля до 0,5 в соответствии с предсказанием теории (уравнение (4), рис. 1). Влияние $[\eta]$ на зависимость α от φ не удается проследить из-за ограниченности данных.

Таким образом, в работе получено соотношение для k_o в явном виде выявляющее зависимость k_o от ММ радикала и матрицы в области умеренных концентраций. Показано соответствие теоретических предсказаний экспериментальным закономерностям.

ЛИТЕРАТУРА

- Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М., 1974. 242 с.
- Иванчев С. С. Радикальная полимеризация. Л., 1985. 279 с.
- Balke S. T., Hamielec A. E. // J. Appl. Polymer Sci. 1973. V. 17. № 6. P. 905.
- 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; Бирютин Н. М., Генкин В. Н., Зубов В. П., Лачинов М. Б. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 8. С. 1702.
- Будтов В. П., Подосенова Н. Г., Бовкуненко О. П., Зотиков Э. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 4. С. 237.
- Будтов В. П., Подосенова Н. Г. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1302.
- Soh S. K., Sundberg P. S. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1982. V. 20. № 9. P. 1299.
- Stickler M., Panke D., Hamielec A. E. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1984. V. 22. № 9. P. 2243.
- Брун Е. Б., Каминский В. А., Гладышев Г. П. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 1. С. 134.
- Будтов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2575.
- 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.
- Гузеева Е. В., Ефимов А. К., Дьячков А. И., Лачинов М. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 8. С. 578.

⁷ Передачи на мономер, инициатор и полимер малы.

⁸ Тангенс угла наклона прямых в координатах рис. 2 равен значению степени α в зависимости $k_o \sim P_n^{-\alpha}$.

13. Будгов В. П., Консетов В. В. Тепломассоперенос в полимеризационных процессах. Л., 1983. С. 256.
 14. De Gennes P. G. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 6. P. 3316.
 15. Boqujoko J. S. T., Brooks B. W. // Makromolek. Chem. 1983. V. 184. № 8. S. 1603.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
6.IV 1987

УДК 541.64 : 539.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОГО СЛОЯ ПОЛИМЕРНОЙ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНОЙ МЕМБРАНЫ В РАМКАХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Ежов В. К., Кушнарев С. В., Матвеев А. В.

Во многих газоразделительных процессах требования, предъявляемые к полимерным материалам, из которых изготавливают мембранны, предполагают наличие у них как высокой селективности, так и большого коэффициента газопроницаемости. Большинство существующих полимеров не обладают совокупностью таких свойств. Один из способов, модифицирующих свойства полимеров — создание композиционной мембраны, использующей лучшие свойства нескольких, обычно двух, полимерных материалов [1]. Например, в качестве подложки выбирают высокопроницаемый, иногда пористый материал, тогда как покрытие обеспечивает селективность композиционной мембраны. Поскольку газоразделительные свойства композиции в целом не могут быть лучше, чем в одном из слоев, полимерный материал для покрытия должен обладать как можно более высокой селективностью по отношению к компонентам газовой смеси.

В работе [2] уже делалась попытка теоретического предсказания пути улучшения селективности газоразделительной мембраны. Однако авторы рассматривали влияние на общую селективность только селективности по диффузии. В данной работе основное внимание уделяется разнице в сорбционных свойствах покрытия композиционной мембраны.

Предположим, что толщина селективного слоя имеет порядок нескольких характерных размеров мономерного звена полимера. Будем считать, что коэффициент разделения α_{A-B} , характеризующий селективность покрытия, в большой степени зависит от отношения концентраций c_A/c_B молекул газов A и B, которое при определенных условиях, может оказаться решающим. Пусть

$$\frac{c_A}{c_B} \sim \exp \left(\frac{U_A - U_B}{RT} \right), \quad (1)$$

где U_i — энергия взаимодействия i -газа с полимерной матрицей покрытия. При расчете U_i не учитывается эффект взаимовлияния газов в селективном слое, что имеет место при малых концентрациях газов в слое. Для газов, слабо взаимодействующих с полимерным материалом, это предположение выполнимо в достаточно большом диапазоне давлений (исключая сверхвысокие). В случае разделения сильно взаимодействующих с полимером газов рассматриваются лишь небольшие величины давления.

Как видно из формулы (1), селективность покрытия тем выше, чем больше разница энергий $\Delta U_{AB} = U_A - U_B$. Таким образом, зная свойства компонентов разделяемой смеси, можно рекомендовать такой полимерный