

УДК 541.64:536.7:542.952

**Л. А. Смирнова, Ю. Д. Семчиков, Т. Г. Свешникова, Д. Н. Емельянов,
Н. А. Игнатьева, Г. А. Егорочкин, С. С. Зислина**

**О ВЛИЯНИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО КАЧЕСТВА
РАСТВОРИТЕЛЯ НА ОБРЫВ ЦЕПИ В РАДИКАЛЬНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Установлена корреляция между константой скорости обрыва и коэффициентом набухания полимерных клубков при радикальной полимеризации ряда виниловых мономеров, а также найдены зависимости скорости сополимеризации, ММ сополимера и его термодинамического сорства от состава мономерной смеси. Отмечается, что плотность полимерного клубка, определяемая термодинамическим качеством растворителя (мономера), является одним из главных факторов, влияющих на константу скорости обрыва.

В настоящее время диффузионная теория бимолекулярного обрыва цепи в радикальной полимеризации стала общепринятой [1]. Согласно этой теории, существует прямая зависимость между константой скорости обрыва цепи k_o и текучестью $1/\eta_s$ растворителя, что неоднократно подтверждалось экспериментально. Не меньшее влияние на скорость сегментальной диффузии должна, по-видимому, оказывать плотность полимерного клубка [2, 3].

Плотность полимерного клубка гибкоцепных полимеров помимо жесткости цепи зависит от термодинамического качества растворителя, которое можно характеризовать коэффициентом набухания α^3 , вторым виральным коэффициентом уравнения осмотического давления A_2 , различием в параметрах растворимости δ растворителя и полимера, параметром взаимодействия χ и т. п.

В настоящей работе проанализированы новые и существовавшие ранее в области радикальной полимеризации и сополимеризации данные с точки зрения возможного влияния физических факторов, связанных с состоянием макромолекулярного клубка, на величину константы скорости обрыва.

Условия сополимеризации, выделения и анализа сополимеров описаны в работе [4]. Скорость сополимеризации контролировали дилатометрически и гравиметрически. Степень полимеризации рассчитывали, исходя из данных по ММ, полученных методами ГПХ и вискозиметрии. Условия определения параметров ММР методом ГПХ приведены в работе [5]. Константы k_o определяли методом вращающегося сектора и ингибиции, используя в качестве ингибитора 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксил-1. Детали метода вращающегося сектора приведены в работе [6]. Коэффициент набухания α^3 определяли из вискозиметрических измерений и рассчитывали по формуле $\alpha^3 = [\eta]/[\eta]_s$, где $[\eta]$, $[\eta]_s$ — характеристические вязкости раствора полимера в мономере и θ -растворителе соответственно.

На рис. 1 сопоставлены известные [7] данные по k_o с двумя параметрами — обратной величиной вязкости мономеров и коэффициентом набухания полимерных клубков, при этом последний рассматривается как мера термодинамического качества растворителя. Видно, что вторая корреляция представляется более обоснованной; при корреляции же констант с $1/\eta_s$ точка, соответствующая стиролу, выпадает. Для более детального решения вопроса в пользу той или иной корреляции нами исследовано влияние качества растворителя на кинетические параметры процесса полимеризации ММА в среде плохого растворителя, не осаждающего, однако, полимер. Добавление 20% осадителя (циклогексана) к ММА

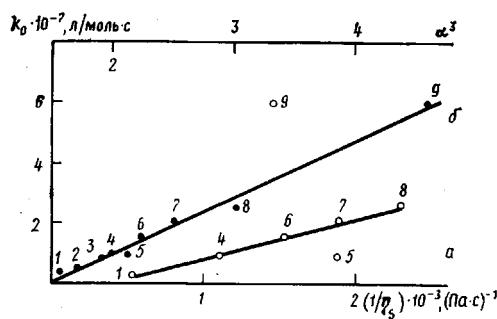


Рис. 1

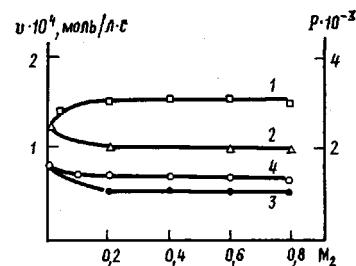


Рис. 2

Рис. 1. Связь константы скорости бимолекулярного обрыва цепи k_0 с текучестью мономеров $1/\eta_s$ (а) и коэффициентом набухания макромолекулярного клубка α^3 (б). 1 – октилметакрилат, 2 – гексилметакрилат, 3 – N-винилпирролидон, 4 – БМА, 5 – ММА – циклогексан, 6 – этилметакрилат, 7 – ММА, 8 – винилацетат, 9 – стирол

Рис. 2. Зависимость скорости (1, 2) и степени полимеризации (3, 4) стирола с ММА (1, 3) и БМА (2, 4) от состава мономерной смеси при 343 К; [ДАК] = 5 моль/м³

практически не изменяет вязкость чистого ММА (она остается равной $5,3 \cdot 10^{-3}$ Па·с при 25°), и, следовательно, не должна меняться k_0 . Однако ухудшение растворяющей способности среды введением циклогексана, способствуя увеличению плотности макромолекулярного клубка, и, следовательно, уменьшению α^3 , приводит к заметному снижению k_0 . Значения k_0 уменьшаются от $2,1 \cdot 10^7$ до $0,9 \cdot 10^7$ л/моль·с и хорошо укладываются на зависимость k_0 от α^3 , представленную на рис. 1, подтверждая обнаруженную закономерность.

Результаты изучения гомогенной радикальной сополимеризации стирола с рядом виниловых мономеров представлены на рис. 2 и 3. Исследуемые системы можно разделить на два типа: 1) скорость и степень полимеризации стирола с ММА (M_2) и бутилметакрилатом (БМА) (M_2) остаются практически постоянными в широком диапазоне составов мономерных смесей и 2) скорость и степень полимеризации стирола с акрилонитрилом (АН) (M_2) и метакриловой кислотой (МАК) (M_2) резко возрастают с увеличением доли АН и МАК в мономерной смеси.

Очевидно, что при постоянной скорости независимость степени полимеризации от состава мономерной смеси должна реализовываться только в случае, если скорость обрыва будет величиной постоянной, что показано авторами работы [8] на системе стирол – ММА.

Для другого типа систем принципиальным является вопрос о причине ускорения процесса с увеличением содержания второго сомономера (АН, МАК) в смеси. Такое изменение скорости сополимеризации на первый взгляд является естественным для сомономеров с различной идеальной радикальной реакционной способностью [9]. Однако обычно наблюдается замедление скорости сополимеризации малыми добавками более активного мономера. При этом следует ожидать увеличения скорости при сополимеризации стирола как с АН, так и с ММА и БМА с возрастанием доли последних в мономерной смеси. На самом деле изменение скорости наблюдается в широком интервале составов мономерных смесей лишь в первом случае (стирол – АН).

Наблюдаемую зависимость можно объяснить, если предположить, что скорость диффузионного обрыва меняется с составом мономерной смеси. Здесь возможны два варианта. Первый связан с обсуждаемым в литературе механизмом Руссо – Мунари, согласно которому скорость обрыва зависит от состава цепи из-за его влияния на сегментальную подвижность активного центра [10, 11]. Сегментальная подвижность и вместе с ней скорость обрыва зависят не столько от состава цепи, сколько от состава смеси мономеров. Ухудшение растворяющей способности смеси приводит к сжатию клубка, увеличению числа полимер-полимерных контактов и, следовательно, к уменьшению интенсивности сегментальной диффузии.

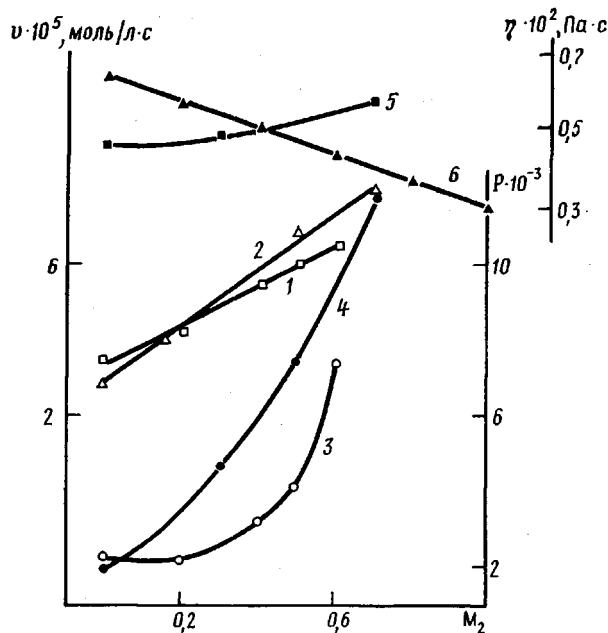


Рис. 3. Зависимость скорости (1, 2), степени полимеризации (3, 4) и вязкости мономерных смесей (5, 6) стирола с МАК (1, 3, 5) и АН (2, 4, 6) от состава мономерной смеси; стирол — МАК, 333 К, [ДАК] = 5 моль/м³; стирол — АН, 313 К; концентрация дициклогексилпероксидикарбоната 5 моль/м³

Иллюстрацией зависимости скорости полимеризации от термодинамического качества растворителя является рассмотренный выше пример влияния осадителя (циклогексана) на k_0 .

Растворяющую способность среды при сополимеризации мы характеризовали величиной второго вириального коэффициента A_2 и параметрами растворимости Гильдебранда. Кроме указанных термодинамических параметров в системах стирол — МАК и стирол — АН целесообразно проанализировать изменение вязкости с составом мономерной смеси, поскольку, как отмечалось выше, она также может влиять на k_0 . Если в системе стирол — МАК и наблюдается незначительное возрастание вязкости с увеличением содержания МАК, то в системе стирол — АН она резко снижается с увеличением доли АН (рис. 3). Следовательно, вязкость не может быть ответственна за нарастание ММ сополимера в анализируемых системах.

Для рассматриваемых систем были рассчитаны параметры растворимости сополимеров и смесей мономеров для различных составов последних и методом светорассеяния определена величина A_2 . Оказалось, что практическим постоянством ММ характеризуются те системы, у которых различие в вязкости мономерных смесей и сополимеров изменяется незначительно с изменением состава мономерной смеси (рис. 4, прямые 1, 2), а величина A_2 при этом остается практически постоянной (рис. 5).

Для систем с ярко выраженной зависимостью скорости сополимеризации и ММ сополимера от состава мономерной смеси характерны значительные различия в величинах параметра δ исходных сомономеров и гомополимеров (рис. 4, прямые 3, 4). Величина A_2 в данных системах также существенно изменяется с составом мономерной смеси.

Все это свидетельствует о том, что в системах стирол — МАК и стирол — АН с ростом содержания в смеси второго компонента (МАК, АН) сильно ухудшаются термодинамические свойства мономерной смеси как растворителя сополимера, что и обуславливает снижение скорости обрыва и, соответственно, степени полимеризации.

Таким образом, как при полимеризации, так и при сополимеризации плотность полимерного клубка, определяемая термодинамическим качест-

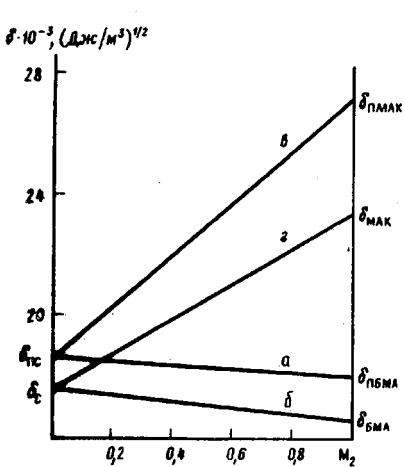


Рис. 4

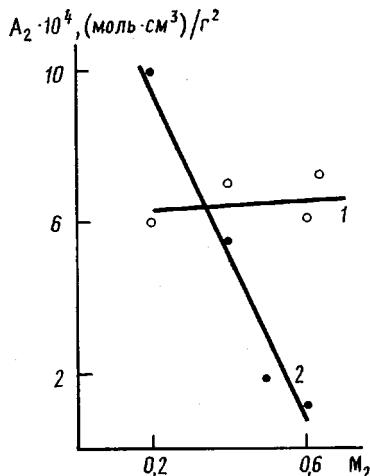


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость параметра растворимости Гильдебранда сополимеров и смесей мономеров от их состава (взяты аддитивными из величин δ гомополимеров и мономеров) при 343 К. а, б – стирол – БМА; в, г – стирол – МАК. (δ_c – параметр стирола)

Рис. 5. Зависимость второго вириального коэффициента A_2 от состава мономерной смеси для систем стирол – MMA (1) и стирол – МАК (2)

вом растворителя (мономера), является одним из главных факторов, контролирующих константу скорости обрыва.

Авторы выражают благодарность В. И. Шерстяных, Н. Н. Баженовой, И. Е. Сметаниной за участие в измерении характеристик растворов полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Benson S. W., North A. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. № 6. P. 935.
2. Cameron G. G., Cameron J. // Polymer. 1973. V. 14. № 3. P. 107.
3. O'Driskoll K. F., Mahabadi H. K. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1976. V. 14. № 4. P. 869.
4. Семчиков Ю. Д., Смирнова Л. А., Князева Т. Е., Булгакова С. А., Воскобойник Г. А., Шерстяных В. И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 704.
5. Терман Л. М., Клапшина Л. Г., Курский Ю. А., Зислина С. С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1201.
6. Matheson M., Auer E., Bevilacqua E., Hart E. // J. Amer. Chem. Soc. 1949. V. 71. № 2. P. 497.
7. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М., 1966. С. 129.
8. Fukuda T., Yung-Dae Ma, Inagaki H. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 1. P. 17.
9. Palit Santy R. // Trans. Faraday Soc. 1955. V. 51. № 8. P. 1129.
10. Wittmer P. // Makromolek. Chem. Suppl. 1979. B. 3. S. 129.
11. O'Prochazka, Kratachvil P. // J. Polymer. Sci. Polymer Chem. Ed. 1983. V. 21. № 12. P. 3269.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете

Поступила в редакцию
14.04.88

L. A. Smirnova, Yu. D. Semchikov, T. G. Sveshnikova, D. N. Yemel'yanov,
N. A. Ignat'eva, G. A. Yegorochkin, S. S. Zislina

ON THE EFFECT OF THERMODYNAMIC QUALITY OF A SOLVENT ON THE CHAIN TERMINATION IN RADICAL POLYMERIZATION

Summary

The correlation between the rate constant of chain termination and coefficient of swelling of polymer coils for radical polymerization of some vinyl monomers has been shown and the dependences of the rate of copolymerization, MM of a copolymer and its thermodynamic affinity on the composition of the monomer mixture have been determined. The density of a polymer coil dependent on the thermodynamic quality of a solvent (monomer) is concluded to be one of the main factors affecting the rate constant of chain termination.