

УДК 541.(64+15):547.341

© 1990 г. С. А. Павлов, Е. А. Рагольская, А. А. Абышев,
Э. Н. Телешов

РАВНОВЕСНЫЙ ХАРАКТЕР ПОСТРАДИАЦИОННОЙ ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ММА К СОПОЛИМЕРУ ТЕТРАФОРЭТИЛЕНА И ВИНИЛИДЕНФТОРИДА

Изучены кинетика и механизм пострадиационной прививочной полимеризации ММА к сополимеру тетрафорэтилена и винилиденфторида. Установлено явление «запределивания» выхода полимера при постоянной концентрации мономера в газовой фазе и постоянной концентрации активных центров, определяемой методами ЭПР-спектроскопии, причем повышение давления паров мономера приводит к возобновлению полимеризации и установлению нового, более высокого предельного выхода полимера. Методами ЭПР-спектроскопии с применением ММА, меченного дейтерием, установлен обратимый характер присоединения мономера к макрорадикалам в условиях запределивания выхода полимера. По кинетике установления равновесия определены удельные скорости роста кинетических цепей и константа скорости деполимеризации. Обсуждаются возможные причины наблюдаемых эффектов.

Механизм полимеризации ММА в гетерогенных условиях в последнее время привлекает все больший интерес исследователей. Это связано в первую очередь с тем, что гетерогенная полимеризация ММА характеризуется целым рядом особенностей, не получивших до настоящего времени удовлетворительного объяснения. К этим особенностям, в частности, относится эффект стабилизации растущих макрорадикалов при достижении ими определенной длины материальной цепи. Этот эффект обнаружен сейчас практически для всех исследованных случаев полимеризации ММА, за исключением полимеризации в массе или растворе на начальной стадии реакции. Характерен он также и для реакции прививочной полимеризации ММА из газовой или жидкой фазы к полимерным подложкам [1–3], которая также может быть отнесена к процессам гетерогенной полимеризации.

Данная работа посвящена изучению кинетики и механизма пострадиационной прививочной полимеризации ММА на сополимер тетрафорэтилена и винилиденфторида марки СПЛ-42. Кроме отмеченного эффекта стабилизации радикалов роста для этой системы был установлен целый ряд кинетических особенностей, свидетельствующих о равновесном характере процесса полимеризации.

В работе использовали порошок СПЛ-42, содержащий 30 вес.% тетрафорэтиловых и 70 вес.% винилиденфторидных звеньев. Степень кристалличности исходного сополимера, согласно данным рентгеноструктурного анализа, составляла 50–60%.

Прививочную полимеризацию проводили из газовой фазы методом постэффекта. Предварительное облучение осуществляли на установке К-200 000 НИФХИ им. Л. Я. Карпова, доза облучения составляла 50 кГр, 23°. Кинетику полимеризации изучали гравиметрическим методом. Изотермы сорбции паров ММА изучали на сорбционных весах типа Мак-Бена.

Спектры ЭПР записывали на спектрометре РА-100 при комнатной температуре. Полимеризацию в этом случае проводили непосредственно в ампулах из стекла «Луч», помещаемых в резонатор ЭПР-спектрометра. Для изучения реакционной способности стабилизованных в ходе реакции макрорадикалов был предложен метод, заключающийся в замене в реакционной системе мономера на его дейтерированный аналог ММА-d₈. При весьма малых различиях в физических и химических свойствах обоих мономеров продукт присоединения ММА-d₈ к растущему макрора-

дикалу имеет существенно отличный спектр ЭПР, что дает возможность наблюдать акты единичного присоединения мономеров к растущей цепи. Метод позволяет измерить скорость присоединения мономера к макрорадикалу в условиях крайне низких значений скоростей роста, когда другие методы изучения кинетики (в том числе гравиметрические) оказываются нечувствительными.

Кинетику деполимеризации изучали методом ИК-спектроскопии в специальной вакуумной кювете по убыли оптической плотности полосы поглощения карбонильных групп привитых цепей с максимумом поглощения при 1740 cm^{-1} .

Типичные кинетические кривые прививочной полимеризации MMA из газовой фазы к СПЛ-42 приведены на рис. 1. Через 8–10 ч после начала контакта паров мономера с предварительно облученным СПЛ-42 в системе достигается предельный выход полимера, и скорость полимеризации (с точностью до экспериментальной погрешности в определении выхода полимера) падает практически до нуля. Весьма важно то обстоятельство, что указанное «запределивание» скорости реакции происходит при неизменной концентрации активных центров в системе и постоянном давлении мономера в газовой фазе. При этом, как показало ЭПР-спектроскопическое изучение, весь наблюдаемый пострадиационный эффект обусловлен ростом макрорадикалов, число которых количественно соответствует числу исходных инициирующих реакцию радикалов, накопленных во фторопластовой матрице при предварительном облучении, причем запределивание выхода полимера не сопровождается их химической гибелью [2, 3].

Повышение давления паров мономера в газовой фазе приводит к возобновлению полимеризации в системе практически с прежней скоростью (рис. 1, кривая 2) и последующему установлению нового предельного выхода полимера за те же характеристические времена (8–10 ч). Как показывают ЭПР-измерения, концентрация растущих цепей при этом также не изменяется. Это свидетельствует о том, что возобновление полимеризации связано с увеличением материальной длины уже имеющихся в системе ПММА-макрорадикалов. Такое поведение макрорадикалов представляется нам в достаточной степени необычным и требующим специального изучения.

После достижения предельного выхода полимера MMA удаляли из реакционной системы путем вакуумирования при комнатной температуре, после чего приводили в контакт сарами MMA-d₈ при прежнем давлении паров (8 мм рт. ст.). В спектре ЭПР при этом наблюдали частичный переход ПММА-радикалов в радикалы, представляющие собой продукт присоединения дейтерированного мономера к иммобилизованному ПММА-макрорадикалу. Соответствующие спектры ЭПР приведены на рис. 2 (спектры 2, 4). Кинетика этого процесса представлена на рис. 3, а. Из рисунка видно, что за время немногим более 1 ч достигается 80%-ная степень конверсии, после чего указанный переход протекает уже с существенно меньшей скоростью.

Характерной особенностью наблюдаемого процесса является его обратимый характер. Удаление паров MMA-d₈ из реакционного объема приводит к восстановлению спектра исходного (недейтерированного) радикала, причем скорость восстановления исходного спектра существенно возрастает с повышением температуры (рис. 3, б). Важно отметить, что при замене MMA на его дейтерированный аналог не на стадии запределивания выхода, а на начальной стадии реакции, когда макрорадикалы еще не потеряли способность к дальнейшему росту, восстановление исходного спектра при удалении MMA-d₈ за реальные времена наблюдения не происходит.

Изменение последовательности введения мономеров в реакционную систему (т. е. сначала проводится полимеризация MMA-d₈, с последующим введением обычного MMA) не изменяет характера наблюдаемого эффекта.

Таким образом, полученные результаты вполне определено указывают на возникновение равновесия между растущими макрорадикалами, с одной стороны, и мономером, с другой, при достижении определенной материальной длины привитых цепей. С физической точки зрения установление такого равновесия означает, что по мере роста константа скорости этого процесса падает и, когда скорость роста сравняется со скоростью

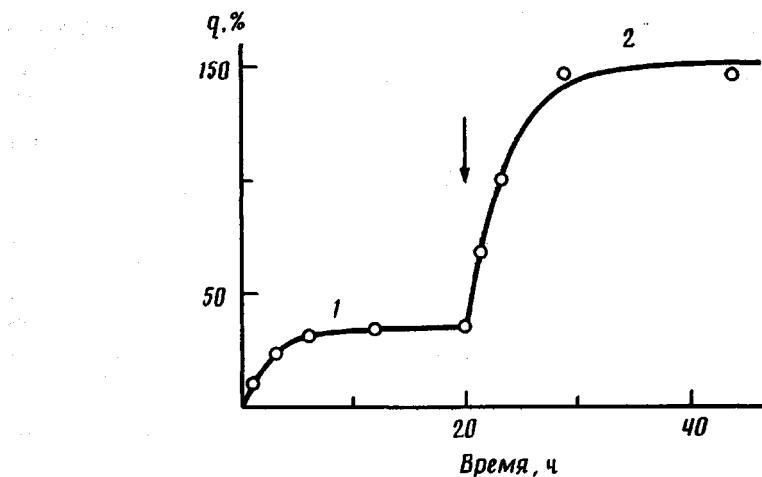


Рис. 1. Зависимость выхода ПММА от времени при повышении давления мономера в газовой фазе от 8 (1) до 30 мм рт. ст. (2). Доза предоблучения 50 кГр, 25°

деполимеризации, мы наблюдаем описанное выше запределивание выхода полимера и падение до нуля скорости полимеризации. В рамках этих представлений становится вполне понятным, в частности, эффект возобновления реакции при повышении давления паров мономера в газовой фазе, который обусловлен смещением равновесия в сторону увеличения длины цепи с возрастанием концентрации мономера в системе.

Рассмотрим далее полученные результаты, основываясь на представлениях о возможности установления динамического равновесия между макрорадикалом и мономером. Обработка кинетической кривой превращения радикалов, приведенная на рис. 3, позволяет получить количественную информацию не только об эффективной константе равновесия K , но также о значениях скоростей элементарных стадий прямой и обратной реакций в состоянии равновесия.

Обозначим через $R^\cdot(H)$ исходный иммобилизованный ПММА-радикал, а через $R^\cdot(D)$ – продукт присоединения к нему меченному дейтерием мономера (D). Тогда указанное равновесие можно записать в следующем виде:



где k_p и k_d – константы скорости прямой и обратной реакций. Скорость накопления радикалов $R^\cdot(D)$ соответственно будет описываться кинетическим уравнением

$$d[R^\cdot(D)]/dt = k_p[D][R^\cdot(H)] - k_d[R^\cdot(D)], \quad (2)$$

Выражая концентрацию $R^\cdot(H)$ через общую концентрацию радикалов

$$[R^\cdot(H)]_0 = [R^\cdot(D)] + [R^\cdot(H)], \quad (3)$$

а также вводя обозначения

$$x = [R^\cdot(D)]/[R^\cdot(H)]_0, \quad k_p' = k_p[D],$$

получим выражение

$$dx/dt = k_p'(1-x) - k_d x, \quad (4)$$

которое является типичным уравнением скорости обратимой реакции первого порядка (см., например, [4]). Значение равновесной степени конверсии x_∞ (при $t \rightarrow \infty$) позволяет оценить значение эффективной константы равновесия

$$x_\infty = \frac{K}{K+1} \quad (5)$$

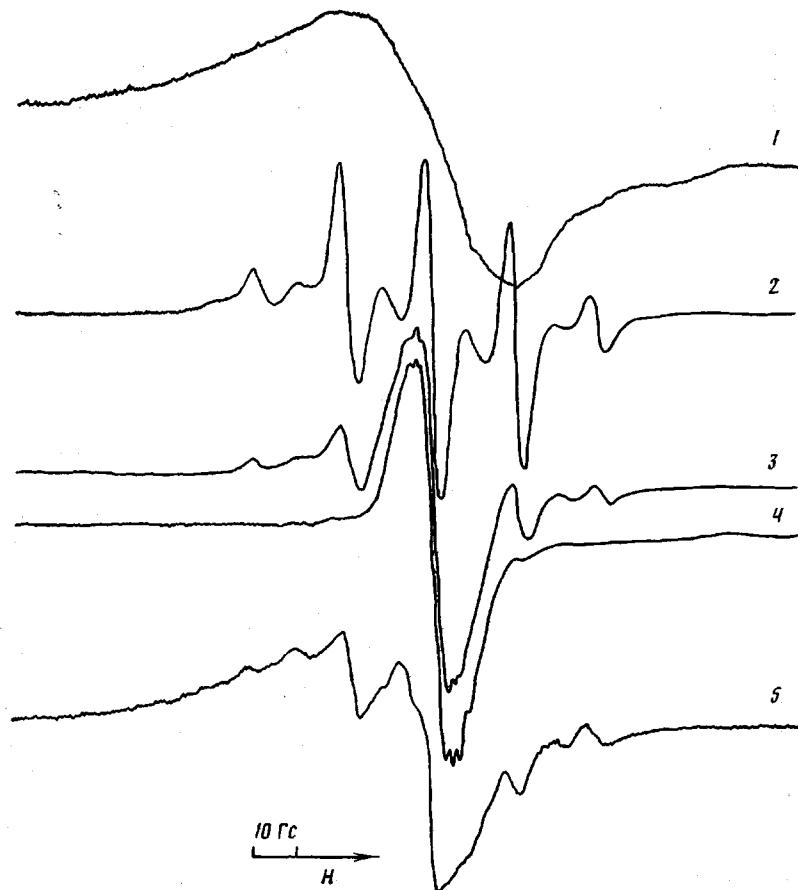


Рис. 2. ЭПР-спектры радикалов, наблюдавшихся в ходе прививочной полимеризации ММА и его дейтерированного аналога ММА- d_8 к СПЛ-42:
 1 – радикалы, стабилизированные во фторопластовой матрице при предварительном облучении дозой 50 кГр; 2 – макрорадикалы роста цепей ПММА, образовавшиеся после контакта облученного образца с парами ММА при давлении 8 мм рт. ст. в течение 10 ч; 3 – то же после удаления ММА и введения в газовую фазу ММА- d_8 с выдержкой в парах 1 ч; 4 – радикалы роста, полученные целиком из дейтерированного мономе-ра; 5 – спектр радикалов 3 после проведения деполимеризации при 43°

Формула (5), а также решение уравнения (4), представленное в виде

$$\ln \frac{x_\infty - x}{x_\infty} = -(k_d + k_p') t, \quad (6)$$

позволяют нам оценить все три интересующие нас величины: K , k_p' и k_d .

Обработка по приведенной кинетической схеме данных, указанных на рис. 3, дала следующие значения констант: $K=0.4 \cdot 10^4$, $k_d=2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и $k_p'=10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Здесь следует также отметить, что данные по скоростям полимеризации на начальной стадии реакции и результаты измерения количества растущих цепей методом ЭПР-спектроскопии позволяют оценить порядок величины приведенной скорости и константы скорости роста на начальной стадии реакции, когда макрорадикалы еще способны к дальнейшему росту. Так, согласно данным, приведенным на рис. 1, а, при 293 К и давлении паров ММА в газовой фазе 8 мм рт. ст. начальная скорость реакции составляет $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ ммоль/г·с. При концентрации растущих цепей $\sim 10^{18}$ спин/г частота присоединения в расчете на один активный центр составит $5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Таким образом, падение этой величины по мере достижения реакцией состояния равновесия составляет ~ 3 порядка. Для оценки абсолютного значения k_p требуется знание концентрации сорбированного мономера, которая может быть получена из данных по сорбцион-

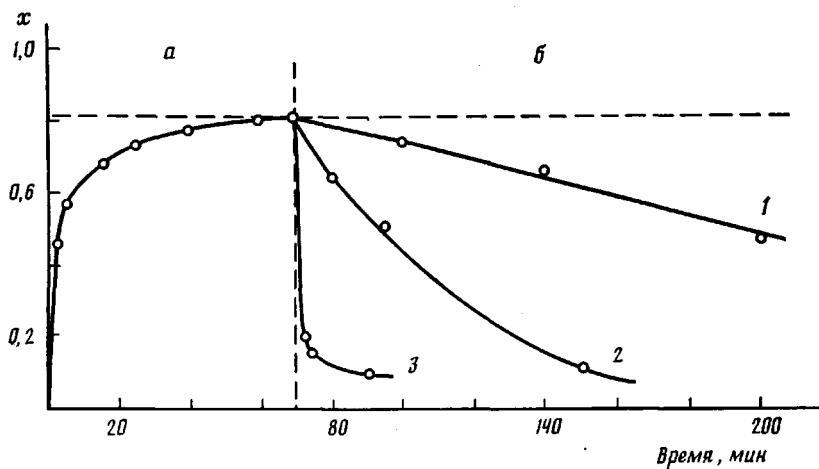


Рис. 3. Зависимость степени конверсии x исходных ПММА-радикалов в дейтерированные при замене MMA на его дейтерированный аналог (а) и кинетика обратного перехода при удалении MMA-d₈ вакуумированием (б) при 43 (1), 60 (2) и 80° (3)

ному равновесию, приведенных на рис. 4. При использованном давлении в газовой фазе 8 мм рт. ст. равновесная сорбция составляет $\sim 0,01$ моль/г (~ 1 вес. %), что дает значение k_p на начальной стадии реакции 50 л/моль·с.

Важно отметить, что оцененная таким образом эффективная константа скорости роста оказывается почти на порядок меньше, чем значение, характерное для полимеризации MMA на начальной стадии реакции в растворе (200–500 л/моль·с) [5]. Дальнейшее падение k_p , происходящее в процессе роста цепей, приводит к уменьшению этой величины еще на 2–3 порядка, так что на стадии запределивания выхода полимера следует ожидать падения k_p по сравнению с полимеризацией в жидкой фазе на 3–4 порядка.

Рассмотрим далее, как согласуется полученное значение k_d с оценками, полученными на основе общих представлений теории радикальной полимеризации. Напомним, что согласно существующим представлениям энергия деполимеризации E_d связана с теплотой реакции ΔH и энергией активации прямого процесса E_p соотношением

$$E_d = E_p + \Delta H \quad (7)$$

Используя табличные значения $\Delta H \approx 55–60$ кДж/моль [6] и $E_p \approx 30–38$ кДж/моль [7], характерные для полимеризации MMA, получим $E_d \approx 85–100$ кДж/моль. Деполимеризация является по своей природе мономолекулярным процессом и соответственно должна характеризоваться значением предэкспоненциального фактора $A_d \approx 10^{13}$ с⁻¹ [6]. Пользуясь этими значениями, можно рассчитать константу скорости деполимеризации (при 293 К)

$$k_d = A_d \exp(-E_d/RT) \approx (10^{-4}–10^{-5}) \text{ с}^{-1}$$

Видно, что в отличие от k_p рассчитанное значение k_d по порядку величины близко к экспериментально определенному. Общая скорость деполимеризации при $k_d = 10^{-5}$ с⁻¹ и концентрации активных центров $10^{17}–10^{18}$ спин/г составляет $10^{-7}–10^{-6}$ моль/г·с (или 0,1–1 % в сутки) и достаточно хорошо согласуется с данными изучения кинетики деполимеризации методом ИК-спектроскопии, приведенными на рис. 5.

Изучение температурной зависимости скорости деполимеризации (рис. 3, б) позволяет оценить энергию активации E_d , которая оказывается несколько выше, чем это предсказывает теория, и составляет 120 кДж/моль. На основании имеющихся данных довольно трудно достоверно установить причину такого расхождения. Возможно, что с понижением температуры, при которой проводится деполимеризация, определенное

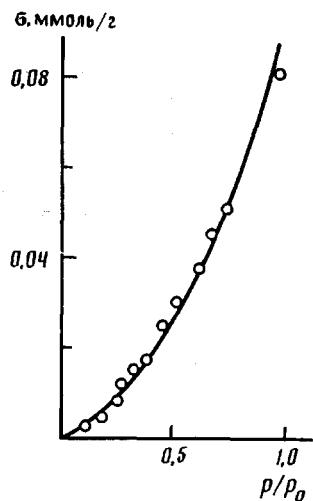


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость сорбции σ MMA на СПЛ-42 от относительного давления паров p/p_0 при 25°

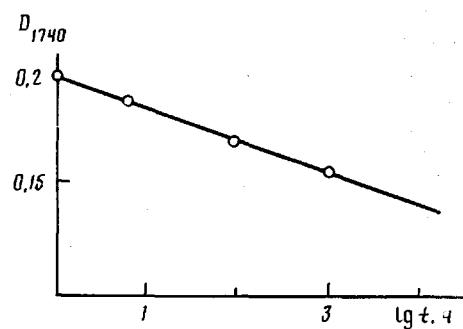


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость оптической плотности D полосы карбонильного поглощения (1740 см^{-1}) ПММА, привитого к пленке из СПЛ-42, от продолжительности деполимеризации. Степень прививки 38%, толщина образца 4 мкм

влияние начинают оказывать конкурирующие процессы передачи цепи, энергия активации которых существенно ниже, чем E_d (20–40 кДж/моль). Одним из таких процессов, реально наблюдаемых в исследованной системе, является передача цепи к фторопластовой матрице. В результате такой передачи образуются достаточно долгоживущие радикалы, накопление которых регистрируется методом ЭПР-спектроскопии. Как отмечалось нами ранее [2, 3], спектр ЭПР этих радикалов представляет собой широкий синглет (ширина ~ 200 Гц) с неразрешенной сверхтонкой структурой, параметры которого близки к спектру радикалов, стабилизирующихся во фторопластовой матрице при предварительном облучении. Так, на рис. 2 приведен спектр образца, деполимеризованного при 43° . Видно, что наряду с восстановлением спектра исходных ПММА-радикалов наблюдается также восстановление широкой компоненты, которую следует соотносить с радикалами передачи на фторопласт.

Кроме указанного процесса передачи цепи на фторопластовую матрицу существенное влияние на поведение системы может оказывать, по-видимому, передача цепи к мономеру. Следует отметить, что для полимеризации MMA (например, в растворе) характерно весьма низкое значение относительных констант передачи цепи как к мономеру, так и полимеру [7], что, видимо, является одним из основных факторов, способствующих стабилизации активных центров. Однако в условиях прекращения роста цепей процесс передачи цепи начинает играть основную роль в развитии кинетических цепей. Так, увеличение продолжительности выдержки образцов в парах MMA- d_8 приводит к уменьшению доли радикалов, способных к деполимеризации до исходных, что связано с возрастанием доли макрорадикалов, состоящих полностью из дейтерированных мономеров и образовавшихся за счет передачи цепи к мономеру. Естественно, что такие радикалы в принципе не могут быть деполимеризованы до исходных. Таким образом, использованный в данной работе метод смены мономера на его дейтерированный аналог позволяет получить вполне определенную информацию о процессах передачи цепи. Этот аспект проблемы представляется, по нашему мнению, самостоятельный интерес и будет рассмотрен нами в последующих публикациях.

Характерной особенностью рассматриваемого механизма, отличающего его от равновесной полимеризации в жидкой фазе, является то, что наступление равновесия связано с достижением макрорадикалом определен-

ной длины материальной цепи. Эффект запределивания выхода полимера при этом возникает в условиях прекращения генерации в матрице новых активных центров полимеризации (как это имеет место при использовании метода предварительного облучения). В случае, если инициирование протекает с постоянной скоростью, в системе происходит накопление цепей, прекративших свой рост при достижении определенной степени полимеризации (практически до полного исчерпания мономера). Предельная степень полимеризации может быть оценена из значения предельного выхода полимера и общего числа иммобилизованных активных центров и составляет 10^2 – 10^3 в зависимости от концентрации сорбированного мономера. В общем случае эффект иммобилизации с кинетической точки зрения может рассматриваться как обрыв кинетических цепей первого порядка. Важно отметить, что линейный обрыв кинетических цепей играет весьма важную роль в процессах гетерогенной полимеризации, которая, по всей вероятности, обусловлена предложенным в данной работе механизмом.

Одним из наиболее интересных и сложных вопросов в рассматривающей проблеме является вопрос о причинах наблюдаемого падения констант скорости роста. Полученные в работе данные по равновесному характеру эффекта иммобилизации радикалов, а также целый ряд других результатов свидетельствуют о том, что падение обусловлено так называемыми физическими причинами, связанными с затруднением диффузии мономера к активным центрам или релаксационных процессов, сопровождающих рост цепей, а обусловлено падением «истинной» реакционной способности макрорадикалов. Так, в частности, пользуясь известным выражением для диффузионной константы скорости $k_{\text{диф}} = 4\pi\rho D$, где ρ — диаметр реакционного центра, можно оценить порядок величины коэффициента диффузии D , который мог бы обеспечить наблюдаемое на опыте значение константы скорости роста ($50 \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{с}$ или $10^{-20} \text{ см}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$ на начальной стадии реакции, а также на 2–3 порядка меньшее значение на стадии запределивания выхода полимера). Элементарный расчет показывает, что в первом из указанных случаев D должен иметь порядок $\sim 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ и 10^{-16} – $10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$ на стадии запределивания. Следует отметить, что столь низкие значения D ММА не характерны для рассматриваемой системы. Значение D , полученное из кривых установления сорбционного равновесия для диффузии ММА в использованной фторопластовой матрице, имеет порядок $\sim 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$, что почти на 4 порядка меньше, чем рассчитанное. Дальнейшее падение D в ходе полимеризации еще на 3–4 порядка также является с физической точки зрения маловероятным. Отсутствие существенных различий в подвижностях концевого звена макрорадикалов, находящихся в иммобилизованном состоянии и способных к дальнейшему росту на начальной стадии реакции, обнаруженное нами ранее [3], указывает на несущественность факторов, связанных с процессами механической релаксации.

Причина падения реакционной способности растущего макрорадикала является предметом специального исследования. Здесь мы можем лишь отметить, что она, по всей видимости, связана с энтропийными эффектами, являющимися следствием общих особенностей термодинамического поведения гетерогенных полимерных систем. Эти особенности заключаются в дополнительном падении энтропии цепей при отклонении их состояния от наиболее вероятного (т. е. гауссова клубка). Более подробно энтропийные эффекты, приводящие к возникновению термодинамического равновесия в полимеризационной системе, будут рассмотрены нами в последующих публикациях.

В заключение авторы приносят благодарность М. А. Бруку и В. А. Каминскому за участие в дискуссии по данному вопросу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Милинчук В. К., Клишпонт Э. Р., Пшежецкий С. Я. Макрорадикалы. М., 1980. С. 249.
2. Рагольская Е. А., Прутченко С. Г., Павлов С. А., Телешов Э. Н. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 495.

3. Павлов С. А., Рагольская Е. А., Абышев А. А., Телешов Э. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 11. С. 864.
4. Шмидт Р., Сапунов В. Н. Неформальная кинетика. М., 1985. С. 35.
5. Липатов Ю. С., Несторов А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев, 1971. С. 100.
6. Савада Х. Термодинамика полимеризации. М., 1979. 312 с.
7. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М., 1966. 135 с.

Научно-исследовательский
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
09.01.90

S. A. Pavlov, Ye. A. Ragol'skaya, A. A. Abyshev, E. N. Teleshov

EQUILIBRIUM CHARACTER OF POSTRADIATIONAL GRAFT
POLYMERIZATION OF MMA
TO COPOLYMER OF TETRAFLUOROETHYLENE
AND VINYLIDENE FLUORIDE

S u m m a r y

Kinetics and mechanism of postradiational graft polymerization of MMA to copolymer of tetrafluoroethylene and vinylidene fluoride have been studied. The phenomenon of the «limitation» of the polymer yield at the constant concentration of a monomer in the gaseous phase and the constant concentration of active centres determined by the ESR-spectroscopy method was observed. An increase of the monomer vapors pressure resulted in the resumption of the polymerization with new higher limit yield of a polymer. The reversible character of the monomer addition to macro-radicals in conditions of the yield «limitation» was shown by ESR-spectroscopy method using MMA labeled with deuterium. The specific rates of the kinetic chains growth and the rate constant of depolymerization were determined from kinetics of the equilibrium establishment. The possible reasons of observed effects are discussed.