

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) 34

1992

№ 7

УДК 541.64:547(39+538.141)

© 1992 г. Б. В. Ревнов

О МЕХАНИЗМЕ ФОРМИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В ПРОЦЕССАХ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ И СТИРОЛА

В работе определяются условия (значение критической конверсии полимеризующихся систем мономеров), по достижению которых в системах полимеризующихся по радикальному механизму алкилметакрилатов, стирола, в изотермических условиях, при глубоких конверсиях нарушается квазистационарность концентрации радикалов, возникает молекулярно-кинетическая неоднородность системы. На примере анализа кинетики процесса полимеризации метилметакрилата при 70° показано, что по достижении конверсии системы ~70% следует ожидать нарушения квазистационарности концентрации радикалов и развития микронеоднородности системы. Рассматриваются механизмы зарождения центров микронеоднородности. Произведенные оценки показывают, что микронеоднородность системы возникает вследствие резкого ограничения подвижности макрорадикалов в условиях глубоких конверсий, развитие неоднородности сопровождается проявлением мономолекулярного обрыва цепи. Теоретические представления, оценки сопоставляются с экспериментальными данными.

Изучение особенностей механизма кинетики процессов радикальной полимеризации и процессов формирования молекулярно-массового распределения полимера в условиях глубоких конверсий имеет большое практическое значение. Современные теоретические представления о механизме процесса полимеризации и формировании ММР в системах с развитым гель-эффектом предполагают нарушение в условиях глубоких конверсий квазистационарности концентрации радикалов (КСР), возникновения микронеоднородности ММР полимера в системе [1–4]. В работах [5–8] приведены экспериментальные данные, указывающие на возникновение микронеоднородности систем и нарушение условий квазистационарности концентрации радикалов в процессах радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА) при глубоких конверсиях. При моделировании технологии процессов получения полимеров, решении технологических задач необходимо иметь представления об условиях (значении конверсии системы X_k), при достижении которых в системе полимеризующегося мономера нарушается условие КСР и возникает неоднородность ММР полимера. Для мономеров – стирола, алкилметакрилатов, которые могут быть полимеризованы при разнообразных условиях, определение величин X_k по экспериментальным данным работ [5–8] затруднительно, использование теоретических представлений работ [1–4] оказывается малоэффективным.

В настоящей работе предлагается разработанная методика оценки значений критической степени конверсии системы X_k , по достижении которой нарушается условие КСР и возникает неоднородность ММР

полимера в условиях глубоких конверсий в процессах радикальной полимеризации стирола и алкилметакрилатов (АМА). Методика основана на использовании данных о скорости процесса полимеризации мономера для области глубоких конверсий системы v_n , данных о значениях констант элементарных реакций роста цепи k_p , констант инициирования радикалов: константы распада инициатора $k_{расп}$ и эффективности инициирования f для условий малых конверсий системы. Для проведения оценок также используются представления об изменении диффузионной подвижности D малых молекул и макромолекул в концентрированных растворах и расплавах полимеров.

Определение условий нарушения квазистационарности концентрации радикалов в процессах полимеризации мономеров для глубоких конверсий. Рассмотрим условия выполнения принципа КСР в изотермических процессах радикальной полимеризации стирола и алкилметакрилатов. Известно, что в условиях малых значений конверсий систем принцип КСР выполняется [1]. Нарушение принципа КСР в условиях глубоких конверсий будет происходить вследствие резкого падения значения константы скорости обрыва цепи k_o при достаточно высокой скорости инициирования радикалов в системе. В общем случае условие сохранения КСР описывается неравенством $v_n \gg d[Y]/dt$, где v_n — скорость инициирования, $[Y]$ — концентрация радикалов, t — переменная, время в секундах. В случае вещественного инициирования радикалов $v_n = 2fk_{расп}[I]$, где $[I]$ — концентрация инициатора. Изменение величины $[Y]$ в условиях глубоких конверсий в основном определяется изменением k_o с ростом конверсии системы. Анализ изменения констант k_o в процессах полимеризации стирола и алкилметакрилатов показывает, что наибольшее развитие гель-эффекта и изменение $k_o/k_{o,x}$ происходит при полимеризации MMA, в процессах полимеризации высших АМА и стирола изменение k_o значительно меньше [1, 9]. Значение величины $d[Y]/dt$ можно вычислить, определив величину $[Y]$ в определенное время. В свою очередь $[Y] = v_n/k_p[M]$, где k_p — значение константы реакции роста цепи, $[M]$ — концентрация мономера. В условиях глубоких конверсий происходит изменение константы скорости роста цепи [1, 2, 10]. Учитывая изменение k_p с конверсией системы X , для изменения $d[Y]/dt$ в зависимости от конверсии системы и времени процесса получаем соотношение

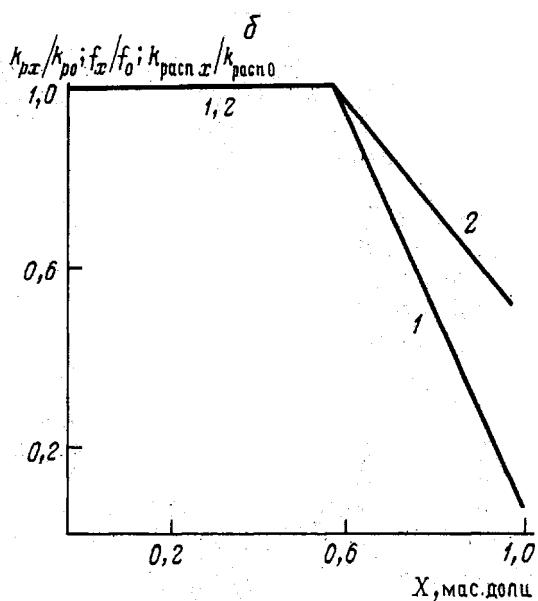
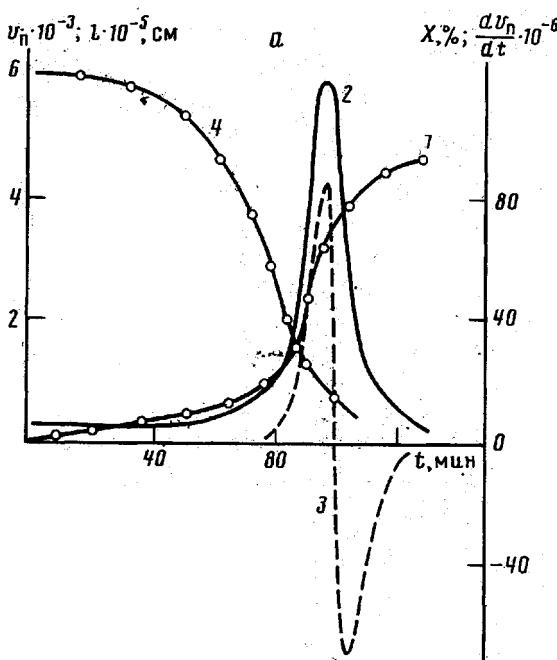
$$\frac{d[Y]}{dt} = \frac{1}{k_p[M]_0(1-X)} \left(\frac{dv_n}{dt} - \frac{v_n^2}{[M]_0} \left(\frac{dk_p}{dX} \frac{1}{k_p} - \frac{1}{(1-X)} \right) \right) \quad (1)$$

Значение скорости инициирования радикалов v_n следует рассчитывать с учетом падения параметров инициирования $k_{расп}$ в условиях глубоких конверсий [1, 10]. Изменение констант элементарных реакций

Анализ кинетики полимеризации MMA при 70° в присутствии инициатора ДАК 5·10⁻³ моль/л

Время полимеризации, мин	X , мас. %	v_n	$d[Y]/dt$, моль/л·с ²	t , см	A_O , см ² /с ²	α	$(\bar{X}^2)^{1/2}$, см
		$\frac{v_n}{\text{моль/л} \cdot \text{с}}$					
0	0	$3 \cdot 10^{-4}$	$2.8 \cdot 10^{-7}$	10^{-12}	$6 \cdot 10^{-5}$	10^{-3}	0.5
90	35	$3.5 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	—	—
96	55	$6 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-7}$	$2.5 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	1.0
100	70	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-6}$	10^{-5}	2.0
							$7 \cdot 10^{-6}$

Приложение. Величины v_n , $d[Y]/dt$, t , $(\bar{X}^2)^{1/2}$ рассчитаны при значениях констант реакций $k_{расп} = 2.8 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, $f = 1$, $k_p = 10^2 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$, $[M]_0 = 8 \text{ моль/л}$, $M_K = 10^4$, $m_0 = 10^2 \text{ ат. ед.}$



Кинетика процесса полимеризации ММА в присутствии инициатора ДАК ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) при 70° (a), а также и модельные функции описания изменения констант при полимеризации (б). а: изменение в процессе полимеризации конверсии системы X (1), скорости v_n (2), величины производной скорости полимеризации $d v_n/dt$ (3) и расстояния между радикалами l (4); б: $1 - \frac{k_{px}}{k_{po}}$; $2 - \frac{f_x}{f_0}$; $\delta = \frac{k_{\text{расп}x}}{k_{\text{расп}0}}$

$$1 - \frac{k_{px}}{k_{po}} ; \quad 2 - \frac{f_x}{f_0} ; \quad \delta = \frac{k_{\text{расп}x}}{k_{\text{расп}0}}$$

роста цепи, параметров инициирования связано с падением в условиях глубоких конверсий диффузионной подвижности малых молекул; изменение этих величин удобно описывать с использованием модельных функций, предложенных в работе [10]. Результаты анализа кинетики полимеризации MMA¹ приведены в таблице, а использованные для описания относительного изменения констант элементарных реакций зависимости представлены на рисунке. Возможные значения величин $d[Y]/dt$, v , для области глубоких значений ($X=70\%$) с учетом погрешностей эксперимента и описания изменения k_p , f с конверсией отличаются не более чем на порядок.

Таким образом, произведенны оценки показывают, что величина конверсии X_k , при достижении которой возможно нарушение условий квазистационарности концентрации радикалов для условий полимеризации MMA при 70° , составит ~ 70 мас.%. Следует отметить, что оценки, сделанные без учета изменения констант k_p в работе [11], указывают для тех же условий выполнение КСП во всей области значений конверсий системы. Учитывая тот факт, что в процессах полимеризации высших АМА и стирола наблюдается значительно меньшее изменение $k_p/k_{d,k}$, можно полагать, что значение X_k при полимеризации этих мономеров будет значительно больше, $\sim 80-90$ мас.%. Произведенны оценки значений X_k для полимеризации MMA при 70° согласуются с экспериментальными данными работы [8], в которой установлено, что при полимеризации MMA при 25° значение $X_k \sim 50$ мас.%.

Определение условий, соответствующих развитию микронеоднородности системы. Формирование неоднородности молекулярно-массового распределения определяется в результате существования в массе полимера областей, различающихся по скорости процесса полимеризации и конверсии системы. Возникновение таких областей в объеме полимеризующейся системы может происходить вследствие протекания процессов, механизмы которых рассмотрим далее.

Выделяющаяся в результате реакции роста цепи на радикале энергия (тепло) может создать фон повышенной температуры вблизи радикала. Локальное повышение температуры (горячие радикалы) способствует ускорению реакции роста, возникновению новых центров реакции. В системе возникает область кинетической неоднородности. Такой механизм соответствует представлениям теории горячих радикалов, используемой для объяснения явления гель-эффекта [1].

Оценить возможность развития микронеоднородности в процессах полимеризации в результате тепловых эффектов возможно с использованием представлений теории точечных источников тепла [12, 13]. В теории точечных источников тепла получено аналитическое соотношение, описывающее изменение температуры ΔT вблизи источника во времени, в зависимости от мощности источника q , времени его действия t и теплофизических констант среды — теплоемкости C , температуропроводности a , плотности ρ :

$$\Delta T = \frac{q \exp - \frac{R^2}{4at}}{C\rho(4\pi at)^{\frac{3}{2}}} \quad (2)$$

Для типичных условий в процессах полимеризации MMA значение $q \sim 10^{-15}$ Дж на один радикал (тепловой эффект полимеризации $\sim 54,6$ кДж/моль, значение среднечисленной степени полимеризации радикала $\sim 10^4$ единиц мономера). Полагая, что радикалы существуют от 1 до 100 с [1], используя значение $C=138$ Дж/моль·К, $\rho=8,5$

¹ Используются данные, полученные на установке термографического анализа.

$\cdot 10^3$ моль/м³, $a=1,2 \cdot 10^{-7}$ м²/с, в соответствии с формулой (2), получаем, что на расстоянии до радикала $R \sim 10^{-9}$ м (100 Å) превышение температуры среды составит $\sim 10^{-10}$ К. Выделяющееся тепло быстро рассеивается в пространстве, увеличения температуры явно недостаточно для развития микронеоднородности в системе.

Локальное изменение концентрации полимера приводит к уменьшению значений константы скорости обрыва. В свою очередь падение значений k_o способствует возникновению центров полимеризации. Возникшие неоднородности в системе устойчиво поддерживаются, если скорость рассасывания флуктуаций плотности системы достаточно мала. Анализ возможности такого рода процессов, выполненный в работе [3], указывает на возможность развития неоднородностей в процессах полимеризации ММА, стирола при значении конверсии системы более 30%. Следует отметить, что в работе [3] рассмотрен случай, когда вызывающая флуктуацию частица (радикал) существует бесконечно долго. Если учитывать кратковременность существования радикала, возникшая неоднородность плотности системы будет существовать не более 10^4 с. Такая оценка следует из определения времени существования неоднородности по соотношению $R^2 \sim Dt$, где R – размер неоднородности ~ 100 Å (размер макромолекулы), $D \sim 10^{-18}$ см²/с.

Для типичных величин скорости инициирования $\sim 10^{-7}$ м/л в пределах неоднородности новый радикал возникает через 10^5 с.

Таким образом, возникновение микронеоднородности ММР по рассмотренному механизму оказывается невозможным: малые флуктуации плотности будут успевать рассасываться.

Известно, что диффузионная подвижность малых и больших молекул в области концентрированных растворов полимеров резко падает с ростом концентрации полимера [14, 15]. По этой причине область передвижения макрорадикалов за время их жизни может быть сильно ограничена. Возможны условия, при которых образовавшиеся в результате акта инициирования два радикала недоступны для других радикалов и могут вступить в реакцию обрыва только друг с другом. Полимеризующаяся система в таком случае разделена молекулами полимера на клетки, в каждой из которых может быть или два радикала, или ни одного. Так как пары радикалов появляются в различное время, при отличающихся значениях конверсии, в клетках образуется полимер с различным ММР. Последнее приводит к появлению микронеоднородности ММР в объеме образца. Такой механизм развития неоднородности допускает нарушение условия КСР, объясняет явление квазимономолекулярного обрыва [8]. Объяснение состоит в том, что скорость рекомбинации радикалов в макрклетках постоянна, при прекращении инициирования число клеток с радикалами экспоненциально убывает во времени.

Произвести оценки возможности развития микронеоднородности можно из следующих соображений. Рассмотрим соотношение величин смещения макрорадикала за время его жизни (\bar{X}^2)^{1/2} и среднего расстояния между радикалами в системе l . В случае $(\bar{X}^2)^{1/2}/l < 1$ макрорадикалы разделены в системе на пары и возможно возникновение мономолекулярного обрыва, микронеоднородности ММР полимера. Значение l (см) оцениваем из данных кинетики процесса полимеризации по соотношению

$$l = 10 \left(\frac{k_p[M]}{v_n \cdot 6 \cdot 10^{22}} \right)^{1/2} \quad (3)$$

Значение \bar{X}^2 рассчитываем с учетом роста ММ диффундирующей частицы во времени: $M(t) = k_p[M]t m_0$ (m_0 – молекулярная масса мономерного звена). В условиях концентрированных растворов диффузион-

ная подвижность макрорадикала (молекулы полимера) сильно зависит от ММ частицы [14, 15]. Приближенно зависимость описывается соотношением $D(M)=A_0 M^{-\alpha}$, параметры A_0 , α зависят от концентрации полимера. В результате, для величины \bar{X}^2 получаем соотношение

$$\bar{X}^2 = \int D(t) dt = \int A_0 (k_p[M] t m_0)^{-\alpha} dt \quad (4)$$

Здесь $t_0 = (k_p[M])^{-1}$, $t_k = \bar{M}_k/k_p[M]$, где t_k — время жизни радикала, а \bar{M}_k — среднечисленная молекулярная масса полимера.

В таблице и на рисунке приведены результаты расчетов параметров величин I , $(\bar{X}^2)^{1/2}$ для процесса полимеризации ММА. Результаты сопоставления показывают, что в области конверсий системы более 70 мас.% нарушается принцип КСР и возникает микронеоднородность ММР полимера, следует ожидать мономолекулярного обрыва цепи.

Учитывая, что в процессах полимеризации алкилметакрилатов и стирола происходит меньшее падение величин k_0 , а значение k_p при полимеризации стирола в 2–3 раза меньше, в процессах полимеризации высших алкилметакрилатов и стирола нарушение условия КСР и возникновение микронеоднородности ММР следует ожидать в области значений конверсий 80–90%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М., 1974. 242 с.
2. Каминский В. А., Брун Е. Б., Иванов В. А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 4. С. 923.
3. Иванчев С. С., Гандельман М. И., Будтов В. П. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 2. С. 395.
4. Карапин А. А., Дастан С. П., Тополян А. О. Применимость принципа квазистационарности концентраций в процессах распространения фронта при радикальной полимеризации виниловых мономеров. М., 1989. С. 20.
5. Левинский А. И., Мейсов С. Н., Дьячков А. И., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1917.
6. Левинский А. И., Мейсов С. Н., Дьячков А. И., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 6. С. 631.
7. Дьячков А. И., Ефимов А. А., Ефимова Л. И. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 10. С. 2176.
8. Ефимов А. А., Бугрова Т. А., Дьячков А. И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2296.
9. Будтов В. П., Подосенова Н. Г. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1302.
10. Ревнов В. Б., Подосенова Н. Г., Иванчев С. С., Будтов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 3. С. 184.
11. Dionisio J. N., O'Driscoll K. F. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1980. V. 18. № 1. P. 241.
12. Рыкалин Н. Н. Основы электронно-лучевой обработки материалов. М., 1978. 239 с.
13. Фролов В. В. Теория сварочных процессов. М., 1988. 559 с.
14. Будтов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2575.
15. Скирда В. Д., Фаткуллин Н. Ф., Сундуков В. И., Маклаков А. И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2035.

Ленинградский институт
машиностроения

Поступила в редакцию
17.04.91