

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1994, том 36, № 7, с. 1061 - 1066

СИНТЕЗ  
И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+127):547.538.141

### К ВОПРОСУ ОБ ОБОБЩЕННОМ ОПИСАНИИ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ БИРАДИКАЛЬНОГО ОБРЫВА В ПРОЦЕССАХ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ И СТИРОЛА

© 1994 г. В. П. Будтов\*, Б. В. Ревнов\*\*

\*Акционерное общество "Пластполимер"  
195108 Санкт-Петербург, Полюстровский пр., 32

\*\*Санкт-Петербургский институт машиностроения  
195108 Санкт-Петербург, Полюстровский пр., 14

Поступила в редакцию 16.08.93 г.

Для описания изменения константы скорости реакции обрыва при гель-эффекте предлагается подход, основанный на представлении о диффузионном движении макромолекул в концентрированных растворах полимеров и учете "косвенного клеточного эффекта", который проявляется в возникновении стерических затруднений при быстрых химических реакциях. Получены количественные соотношения для развития гель-эффекта от интенсивности сегментального движения, концентрации полимера, молекулярной массы полимера и реагирующих радикалов, стерических затруднений в реакции обрыва. Предложенный подход позволил понять особенности гель-эффектов при полимеризации алкилметакрилатов и стирола.

Хорошо известно, что обрыв радикалов в процессе радикальной полимеризации при глубоких степенях превращения  $X$  является диффузионно контролируемой реакцией (что приводит к гель-эффекту) [1 - 3]. Считается, что константа скорости  $k_o$  этой реакции определяется размером макрорадикала  $R$ , его коэффициентом самодиффузии  $D_n$ . В соответствии с уравнением Смолуховского для реакций между двумя одинаковыми радикалами имеем:  $k_o = 16\pi RD_n$ . Теории гель-эффекта, как правило [4 - 10], используют полуэмпирические соотношения для описания зависимости  $D_n$  от  $X$ , ММ присутствующего полимера  $M_n$  и радикалов  $M_p$ . Подбором соответствующих эмпирических коэффициентов можно добиться хорошего описания некоторых экспериментальных закономерностей. В другой серии работ [11 - 13] используется строгое, проверенное на опыте [14, 15] теоретическое соотношение для  $D_n$ . Однако при описании зависимости  $k_o$  от  $X$  в изученных си-

стемах численный коэффициент в зависимости  $k_o$  от  $X$  отличается от теоретического (вместо 1.27 используется коэффициент 0.34).

В настоящей работе предлагается подход к решению указанных противоречий. При этом используются общие представления, высказанные достаточно давно [1], но для количественных расчетов привлекаются как современные теории диффузионного движения макроцепей, так и представления о "клеточных" эффектах.

Общий подход к описанию реакции обрыва между двумя макрорадикалами определяется следующей простой схемой. Два радикала сближаются друг с другом в результате процессов диффузии макрорадикалов. Эта стадия реакции определяет величину константы обрыва  $k_R$  (сближение клубков), вычисляемую через величины коэффициентов самодиффузии макрорадикалов  $D_n$  и размер клубков макромолекул  $R$ .

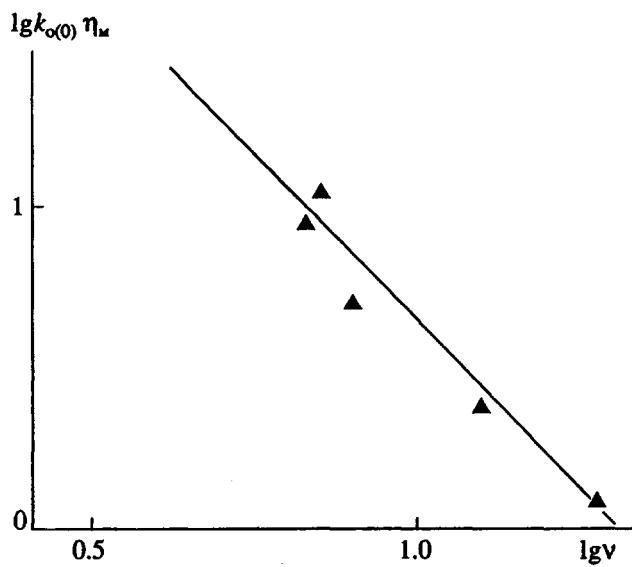


Рис. 1. Зависимость  $\lg k_{o(0)} \eta_m$  от  $\lg v$  для алкилметакрилатов.

После возникновения объединенного клубка макрорадикалов происходит сближение активных центров в пределах уже объединенного клубка. Константа скорости  $k_c$  этого процесса определяется величинами коэффициента самодиффузии сегмента  $D_c$  и размером сегмента  $A$ . Отсюда следует, что итоговая величина  $k_o$  равна

$$\frac{1}{k_o} = \frac{1}{k_R} + \frac{1}{k_c}. \quad (1)$$

Зависимость  $k_R$  от  $X, M_n$  дается в работах [4 - 10] и [11 - 13]. Для описания зависимости  $k_R$  будем в дальнейшем использовать результаты работ [14, 15], так как там нет произвольных предположений о характере зависимости  $D_n$  от  $X$  и  $M_n$ . Для описания зависимости  $k_c$  от конверсии можно воспользоваться представлениями теорий о взаимосвязи величины  $D_c$  с параметром свободного объема [14, 15].

Ранее [1 - 3] предполагали, что вторая стадия процесса обрыва заключается в сближении двух активных центров до размера клетки химического взаимодействия ( $\sim A$ ) с последующей мгновенной реакцией обрыва по механизму рекомбинации или диспропорционирования. Однако анализ различных химических реакций [16, 17], в частности реакций в полимеризующейся среде [18], показывает, что необходимо учитывать "косвенный" эффект клетки: торможение химической реакции собственно в клетке химического взаимодействия. Это торможение определяется временем  $\tau$  реорганизационной перестройки элементов клетки, т.е. подвижностью элементов среды. Отсюда следует, что

$$k_c = 16\pi D_c AS, \quad (2)$$

где  $S$  – в общем виде величина стерического фактора<sup>1</sup> ( $S \ll 1$ ). Необходимость введения величины  $S$  подтверждается тем, что даже для реакций обрыва малых радикалов в газовой фазе вероятность протекания реакции при столкновении мала ( $S \sim 10^{-2} - 10^{-5}$ ) [17]. Учитывая сказанное выше, получаем для  $k_o$

$$\frac{1}{k_o} = \frac{1}{16\pi RD_n} + \frac{1}{16\pi D_c AS}. \quad (3)$$

Рассмотрим области малых концентраций полимера (область малых конверсий  $X$ ). Примем, что соблюдаются  $\theta$ -условия, и реагирующие частицы (макрорадикалы) имеют достаточно длинные цепи и большие величины  $M_p$ . Тогда,  $R =$

$$= A \sqrt{N}, D_{n(0)} = \frac{D_{c(0)}}{\sqrt{N}} \text{ (см., например, работу [15]) и}$$

$RD_n = AD_{c(0)}$  (здесь  $N$  – число сегментов в цепи). Если считать  $S = 1$  (сторонние затруднения реакции обрыва в клетке отсутствуют), то первое и второе слагаемое в соотношении (3) равны друг другу.

$$k_{o(0)} = 2k_{c(0)} = 8\pi D_{c(0)} A, \quad (4)$$

где  $k_{o(0)}$  равно  $k_o$  при  $X \rightarrow 0$ . Если считать, что  $S \ll 1$ , то

$$k_{o(0)} = k_{c(0)} \frac{S}{1+S} \approx AD_{c(0)} S. \quad (5)$$

Поскольку  $D_{c(0)}$  обратно пропорциональна вязкости мономера  $\eta_m$  и величине сегмента (числу мономерных звеньев в сегменте  $v$ ), величина  $k_{o(0)}$  также должна быть обратно пропорциональна  $\eta_m$ . Тогда, величина  $k_{o(0)} \eta_m$  при отсутствии стерических затруднений должна быть величиной постоянной (см. формулу (4)). В таблице приведены имеющиеся в литературе [1, 2] данные по величинам  $k_{o(0)}, \eta_m, v$ . Видно, что произведение  $k_{o(0)} \eta_m$  уменьшается с ростом длины бокового радикала примерно как  $v^{-2}$ . Это означает, что  $k_{o(0)}$  в значительной мере определяется параметром  $S$  и его зависимостью от структурных параметров среды. В общем плане величина стерического фактора  $S$  обратно пропорциональна времени релаксации элементарных молекулярных движений  $\tau$ , т.е.  $S \sim v^{1.5}$ , что в основном правильно предсказывает наблюдаемую закономерность  $k_{o(0)} \eta_m$  от  $v$  (рис. 1):  $k_{o(0)} \eta_m \sim v^{-2}$ . Постановка разумных значений  $A, D_{c(0)}$  в соотношение (5) дает  $k_{o(0)} = 5 \times 10^{-11} S \text{ см}^3 \text{ с}^{-1} \text{ рад}^{-1} = 10^9 S \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ . Экспериментальные данные (таблица) показывают, что  $k_{o(0)} \sim 10^7 \text{ л}$

<sup>1</sup> Величина  $S$  может быть определена согласно модели косвенного клеточного эффекта [16, 18] как  $S^{-1} = S_{(0)}^{-1} + \left( \frac{\lambda k}{V} \right)^{1/2} \tau$ , где  $S_{(0)}$  – величина  $S$  для газовой фазы,  $\lambda$  – частотный фактор,  $V$  – объем клетки,  $k$  – константа скорости химической реакции при  $\tau \rightarrow 0$ .

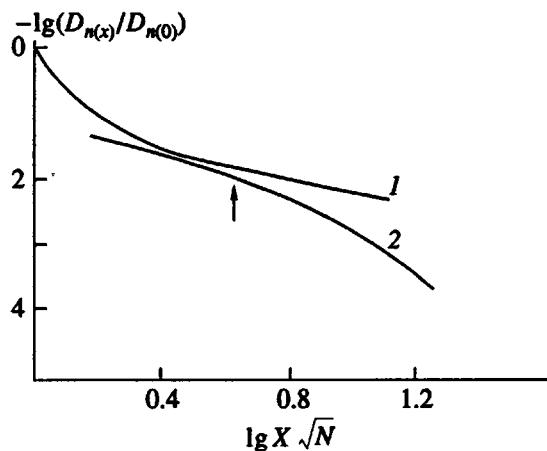


Рис. 2. Зависимость  $\lg \frac{D_{n(x)}}{D_{n(0)}}$  от  $\lg X \sqrt{N}$ , рассчитанная по соотношениям (6а) (1) и (6б) (2) при  $N = 10^3$  и  $N_c = 10$ . Стрелкой показано значение  $\lg X_k \sqrt{N}$ , разграничивающее область применения соотношений (6а) и (6б).

моль<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>, т.е. величина  $S$  составляет  $\sim 10^{-2}$  -  $10^{-4}$  единиц для алкилметакрилатов (АМА).

Рассмотрим область умеренных концентраций полимера ( $0 < X < X_k$ ). Величина  $X_k$  определяется

соотношением  $X_k = \frac{0.64 (\ln 2 \sqrt{N})^2}{[\eta] \bar{v}}$ , где  $\bar{v}$  – удельный парциальный объем ( $\bar{v} \approx 1$ );  $[\eta]$  – величина характеристической вязкости, см<sup>3</sup>/г;  $[\eta] \approx 0.7(Nv)^{0.5}$  [14, 15]. Типичное значение  $X_k \sim 0.1$  - 0.3. Для  $D_{n(x)}$  тогда имеем

$$D_{n(x)} = \frac{D_{c(x)}}{\sqrt{N}} \left( \exp^{-1.27 \sqrt{X} [\eta] \bar{v}} + \frac{1}{1.8 \sqrt{N}} \right). \quad (6a)$$

В области концентрированных растворов полимеров ( $X_k < X \leq 1$ ) для  $D_{n(x)}$  выполняется соотношение

$$D_{n(x)} = \frac{D_{c(x)}}{N} \left( 1 + \frac{X^2 N}{N_c} \right)^{-1}. \quad (6b)$$

Более подробно движение макромолекулы в условиях модели “искривленной трубки” обсуждается в работах [14, 15]. Величина  $N_c$  – число сегментов между квазисшивками (узлами) в расплющенном полимере.

На рис. 2 приведены результаты расчетов описания изменения  $\frac{D_{n(x)}}{D_{n(0)}}$  соотношениями (6а), (6б).

Стрелка – значение  $\lg X_k \sqrt{N}$ , разграничивающее

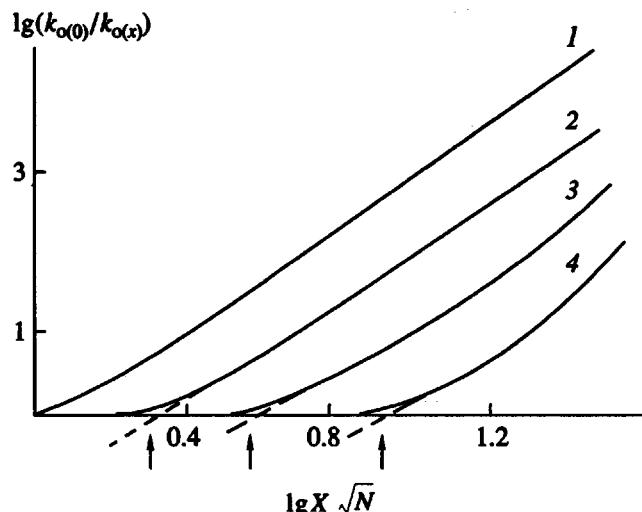


Рис. 3. Зависимость  $\lg \frac{k_{o(0)}}{k_{o(x)}}$  от  $\lg X \sqrt{N}$ , рассчитанная по соотношениям (7а) и (7б) при  $S = 1$  (1),  $10^{-1}$  (2),  $10^{-2}$  (3) и  $10^{-3}$  (4);  $N = 10^3$ ,  $N_c = 10$ .

область применения этих формул. Подставляя формулы (6а), (6б) в соотношение (3), получаем

$$\frac{k_{o(0)}}{k_{o(x)}} = \frac{D_{c(0)}}{D_{c(x)}} \left[ \frac{S}{\left( \exp^{-1.27 \sqrt{X} [\eta] \bar{v}} + \frac{1}{1.8 \sqrt{N}} \right)} + 1 \right]; \quad (7a)$$

$(X \leq X_k)$

$$\frac{k_{o(0)}}{k_{o(x)}} = \frac{D_{c(0)}}{D_{c(x)}} \left[ S \sqrt{N} \left( 1 + \frac{X^2 N}{N_c} \right) + 1 \right]; \quad (X > X_k). \quad (7b)$$

В области малых величин  $X$  ( $X \approx 0$ ) величина  $k_{o(0)}$  описывается соотношением (5) и не зависит от  $M_p$  и  $M_n$ . В области умеренных конверсий ( $X \leq X_k$ ), согласно выражению (7а), возникает зависимость  $k_{o(x)}$  от  $M_n$  (величина  $[\eta]$  определяется значением  $M_n$ ) и  $M_p$  ( $M_p \sim N$ ). Зависимость  $k_{o(x)}$  от  $M_p$  приближенно описывается соотношением  $k_{o(x)} \sim M_p^{-n}$ , где величина  $n$  увеличивается с ростом  $X$  от нуля до  $\approx 0.5$  при  $X \approx X_k$ .

Величины констант скорости обрыва цепи и вязкости в мономерах алкилметакрилатов

Мономер	$k_{o(0)} \times 10^{-6}$ , л моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	$\eta_M$ , сП	$v$
AMA-1	21	0.53	7
AMA-2	10	0.91	6.7
AMA-4	2.6	1.92	7.9
AMA-12	0.6	3.96	13
AMA-16	0.16	7.52	19

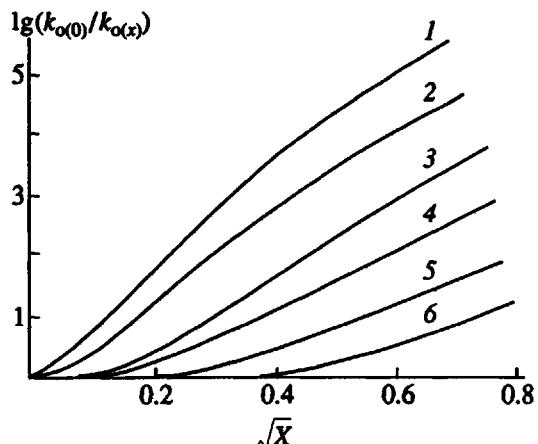


Рис. 4. Зависимость  $\lg \frac{k_{o(0)}}{k_{o(x)}}$  от  $\sqrt{X}$ , рассчитанная по соотношениям (7а) и (7б) при  $N = 10^4$  (1 - 3) и  $10^2$  (4 - 6) при  $S = 1$  (1, 4),  $10^{-1}$  (2, 5),  $10^{-2}$  (3, 6) и при  $N_c = 10$ .

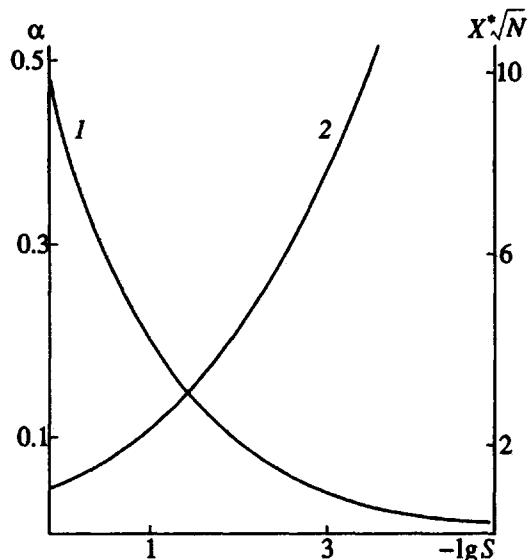


Рис. 5. Зависимости  $\alpha$  (1) и  $X^* \sqrt{N}$  (2) от  $\lg S$ , рассчитанные по формуле (8).

Такие оценки соответствуют выявленным ранее зависимостям  $k_{o(x)}$  от  $M_p$  при анализе экспериментальных данных [19].

В области  $X > X_k$ , согласно формуле (7б), зависимость  $k_{o(x)}$  от  $M_p$  усиливается и при  $X \rightarrow 1$   $k_{o(x)} \sim M_p^{-1.5}$ .

На рис. 3 приведены зависимости  $\frac{k_{o(0)}}{k_{o(x)}}$  от  $X \sqrt{N}$  при различных значениях  $S$  ( $1, 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}$ ) в логарифмических координатах, широко используемых при представлении экспериментальных

данных. В этих координатах виден характерный для экспериментальных зависимостей излом на зависимости  $\lg \frac{k_{o(0)}}{k_{o(x)}}$  от  $\lg X \sqrt{N}$  (штриховые прямые). При этом слева от точки излома ( $X^*$ ) зависимость очень слабая, справа ( $X > X^*$ ) — сильная и прямолинейная зависимость  $\lg \frac{k_{o(0)}}{k_{o(x)}}$  от  $\lg X \sqrt{N}$ .

На рис. 4 представлены рассчитанные зависимости  $\lg \frac{k_{o(0)}}{k_{o(x)}}$  от  $\sqrt{X}$ . Видно характерное влияние величины  $N$  ( $N = 10^4$  и  $10^2$ ) и стерического фактора  $S$ . С учетом параметра  $S$  зависимость  $\lg \frac{k_{o(0)}}{k_{o(x)}}$  от  $\sqrt{X}$  претерпевает некоторые визуально существенные изменения. Действительно, при  $S = 1$  зависимость  $\lg \frac{k_{o(0)}}{k_{o(x)}}$  от  $\sqrt{X}$  является плавной уже при малых величинах  $X$ . При уменьшении величины  $S$ , что соответствует росту стерических затруднений реакции обрыва в клетке химического взаимодействия, наблюдается значительный пологий участок зависимости, что соответствует неизменности величины  $k_{o(x)}$  в области малых  $X$ . Только в области умеренных значений  $X$  ( $X > 0.4$ ) имеет место предсказываемая простейшей теорией [13] зависимость  $k_{o(x)}$  от  $X$ . Здесь уместно заметить, что в этой области концентраций ( $0.1 < X < 0.5$ ) зависимость  $\lg \frac{k_{o(0)}}{k_{o(x)}}$  от  $X \sqrt{N}$  может быть описана соотношением

$$\lg \frac{k_{o(0)}}{k_{o(x)}} = \alpha \sqrt{X \sqrt{N}} = \frac{\beta}{2.3} \sqrt{X [\eta]}. \quad (8)$$

При этом величины  $\alpha$ ,  $\beta$  являются функцией  $S$  (рис. 5). Величина  $\alpha = 0.12$  ( $\beta = 0.34$ ) получена на основе анализа экспериментальных данных для многих полимеризующихся систем [11, 12]. В то же время при  $S = 1$  наблюдается значение  $\alpha = 0.47$  ( $\beta = 1.27$ ), следующее из простейшей теории [13].

Соотношения (7) объясняют еще одну экспериментально наблюдаемую особенность. Очень часто вводят критическое значение  $X^*$ , при котором наблюдается резкое искривление зависимости  $\frac{k_{o(0)}}{k_{o(x)}}$  в логарифмических координатах. На рис. 3 условно показаны величины  $X^*$ , а на рис. 5 — их зависимость от  $S$ . При  $S = 10^{-2}$  имеем

$$X^* = \frac{4}{\sqrt{N}} \text{ или } X^* = \frac{8.85}{[\eta]}. \quad (9)$$

Экспериментально было показано, что для процессов полимеризации MMA справедливо

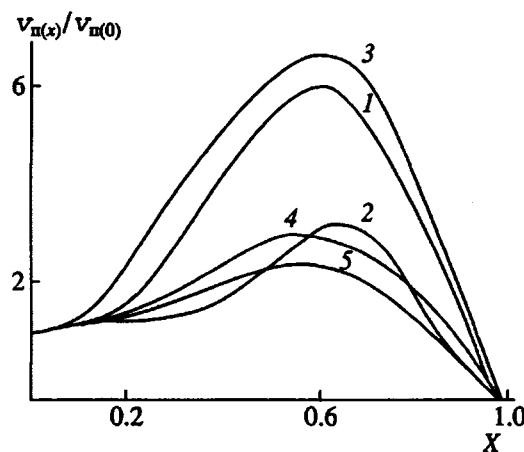


Рис. 6. Изменение скорости полимеризации ММА (1) и БМА (2) в зависимости от величины конверсии  $X$ .  $T_n = 70^\circ\text{C}$ , инициатор — перекись бензоила,  $[I_{(0)} = 2 \times 10^{-2}$  моль/л. 3 - 5 — расчетные зависимости при  $N = 10^3$ ,  $N_c = 10$ ,  $S = 5 \times 10^{-2}$  (3),  $1 \times 10^{-2}$  (4) и  $5 \times 10^{-3}$  (5).

выражение  $X^* P_n^{-0.5} = 9.6$  [20 - 22], где  $P_n$  — средняя степень полимеризации радикала и полимера ( $M_p \approx M_n$ ). Учитывая число мономеров в сегменте ПММА ( $v \sim 7$ ), получаем  $X^* \sqrt{N} = 3.0$ . Значение произведения  $X^* \sqrt{N}$ , равное 3.0 достигается (рис. 5) при величине  $S \sim 5 \times 10^{-2}$ , что примерно соответствует величине  $S$  в ММА, рассчитанной из соотношения (5).

На рис. 6 приведены экспериментальные данные, характеризующие изменение скорости полимеризации  $\left(\frac{V_{n(x)}}{V_{n(0)}}\right)$  мономеров АМА с ростом конверсии  $X$  и расчетные зависимости, полученные с использованием соотношений (7а), (7б). Величины  $\frac{V_{n(x)}}{V_{n(0)}}$  рассчитывали по соотношению

$$\frac{V_{n(x)}}{V_{n(0)}} = (1 - X) \left( \frac{k_{p(0)}}{k_{p(x)}} \right)^{0.5} \frac{k_{p(x)}}{k_{p(0)}} \left( \frac{V_{n(x)}}{V_{n(0)}} \right)^{0.5}. \quad (10)$$

При этом учитывали, что константы роста цепи  $k_p$  и параметры инициирования в области конверсий до  $X \approx 0.6$  практически неизменны, а при очень глубокой степени конверсии они резко уменьшаются. Зависимость отношения  $\frac{k_{p(x)}}{k_{p(0)}}$  от  $X$  описывается соотношением [18].

$$\frac{k_{p(x)}}{k_{p(0)}} = \frac{(1 - X)^{2/3}}{1 + C \frac{D_{c(0)}}{D_{c(x)}}}. \quad (11)$$

В процессах полимеризации мономеров АМА величина  $C$  составляет  $\sim 10^{-2} - 10^{-3}$  единиц [18], что соответствует уменьшению значения  $k_{p(x)}$  при  $X \approx 0.8$  в  $\sim 2$  раза, по сравнению с величиной  $k_{p(0)}$ .

Таким образом, видно, что приведенные соотношения описывают количественно основные характерные особенности полимеризации виниловых мономеров при глубоких степенях конверсии. При этом удается согласовать численные коэффициенты, следующие из экспериментальных данных и строгих теоретических соотношений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974. С. 243.
- Плате Н.А., Шибаев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980. С. 303.
- Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1985. С. 279.
- Ito K. // Polymer J. 1981. V. 13. № 8. P. 728.
- Soh S.K., Sondberg O.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. № 9. P. 1299.
- Boots H.M.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. № 9. P. 1694.
- Huang G.J., Fan J.D. // J. Appl. Polym. Sci. 1987. V. 31. № 4. P. 1315.
- Hui A.W., Hamielec A.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1972. V. 16. № 4. P. 749.
- Брун Е.Б., Каминский В.А., Гладышев Г.П. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 1. С. 134.
- Иванов В.А., Брун Е.Б., Каминский В.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 12. С. 2336.
- Будтов В.П., Подосенова Н.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 5. С. 364.
- Будтов В.П., Подосенова Н.Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1362.
- Коган С.И., Будтов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 719.
- Будтов В.П. // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 10. С. 1746.
- Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. Санкт-Петербург.: Химия, 1992. С. 384.
- Лебедев С.Я. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 3. С. 636.
- Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1988. С. 390.
- Ревнов Б.В., Будтов В.П., Иванчев С.С. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 3. С. 184.
- Будтов В.П., Ревнов Б.В., Подосенова Н.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 4. С. 263.
- Череп Е.И., Лачинов М.Б., Зубов В.П., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 4. С. 186.
- Лачинов М.Б., Королев Б.А., Древаль В.Е. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2220.
- Череп Е.И., Лачинов М.Б., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 3. С. 165.

# On the Generalized Description of the Rate Constant of Biradical Termination in Free-Radical Polymerization of Alkyl Methacrylate and Styrene

V. P. Budtov\* and B. V. Revnov\*\*

\**Plastpolymer Okhta Research and Production Association,  
Polyustrovskii pr. 32, St. Petersburg, 195108 Russia*

\*\**St. Petersburg Institute of Machine-Building,  
Polyustrovskii pr. 14, St. Petersburg, 195108 Russia*

**Abstract** – An approach is developed for the description of the change of the rate constant of termination in the stage of gel effect. The approach is based on the ideas of diffusion motion of macromolecules in concentrated polymer solutions and takes into account the “indirect cage effect” which manifests itself by the appearance of steric retardations in fast chemical reactions. Quantitative expressions relating the gel effect with the rate of segmental diffusion, polymer concentration, molar masses of the polymer and the reacting radicals, and steric retardations for termination are obtained. The approach suggested enables understanding of the gel effect in polymerization of alkyl methacrylate and styrene.