

УДК 541(64+515):542.952

КРИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ ПРИ ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ¹

© 2001 г. Г. В. Королев, Т. Ф. Иржак, В. И. Иржак

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка*

Поступила в редакцию 20.12.2000 г.
Принята в печать 13.02.2001 г.

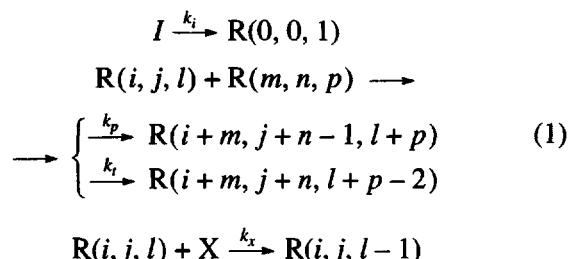
Найдены соотношения, устанавливающие связь между величиной критической конверсии гелеобразования и условиями трехмерной радикальной полимеризации с линейным и квадратичным обрывом цепи. Проведено сопоставление расчетных величин α_c с экспериментальными данными на примере радикальной полимеризации и сополимеризации мономеров акрилового ряда. Показано, что формула Флори–Штокмайера для расчета критической конверсии гелеобразования дает завышенные значения.

В работе [1] было показано, что в случае трехмерной “живой” полимеризации связь величины критической конверсии α_c (гель-точки) с кинетическими параметрами процесса не описывается формулой Флори–Штокмайера $\alpha_c (\bar{P}_w - 1) = 1$, а выражается более сложным образом в зависимости от критериальных условий: скорости инициирования, соотношения между скоростью роста на полифункциональном мономере и скоростью передачи цепи. В настоящей работе рассмотрен случай обычной трехмерной радикальной полимеризации, т.е. сделана попытка учесть реакцию обрыва цепи – квадратичного и линейного.

МЕТОД И РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Следующая схема описывает процесс радикальной полимеризации в ее простейшем случае, т.е. в предположении, что инициирование осуществляется путем мономолекулярного распада инициатора, реакционная способность функциональных групп не зависит от строения и размера несущей их макромолекулы. В первую очередь это касается двойных связей исходного олигомера и “подвешенных” функциональных групп. Реакционная способность активных центров в реакциях

роста и обрыва цепи также не зависит от этих факторов.



Здесь I – инициатор, $R(0, 0, 1)$ – первичный радикал, $R(i, j, l)$ символизирует цепи, характеризуемые тремя величинами: i мономерных звеньев, j функциональных групп, l активных центров (свободных радикалов). Схема учитывает реакции инициирования, роста и обрыва цепи путем рекомбинации и на агенте X .

Схеме (1) соответствует система дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned}
 \frac{dI}{dt} &= k_i I \\
 \frac{dR(0, 0, 1)}{dt} &= k_i I - R(0, 0, 1)(k_p F + k_x X + k_t R) \\
 \frac{dR(i, j, l)}{dt} &= \\
 &= -R(i, j, l)\{k_p(lF + jR) + k_t(k_x X + k_t R)\} + \quad (2) \\
 &\quad + k_x X R(i, j, l+1) +
 \end{aligned}$$

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33285а).

E-mail: irzhak@icp.ac.ru (Иржак Вадим Исаевич).

$$+ k_p \sum_{i,j,l}^{\infty} \{ n(k-p)R(i-m, j-n+1, l-p) + \\ + p(j-n+1)R(i-m, j-n+1, l-p)R(m, n, p) \\ (i, j, l = 0, 1, 2, 3, \dots).$$

Для ее решения использован метод производящих функций. В рассматриваемом случае производящая функция имеет вид

$$\Phi(\mathbf{q}) = \sum_i \sum_j \sum_l q_1^i q_2^j q_3^l R(i, j, l), \quad (3)$$

где вектор $\mathbf{q} \equiv \{q_1, q_2, q_3\}$, q_i – произвольные переменные.

Подстановка уравнений (2) в выражение (3) дает

$$\frac{\partial \Phi(\mathbf{q})}{\partial t} = k_i q_3 I + k_p \left\{ q_3 \frac{\partial \Phi(\mathbf{q})}{\partial q_2} \frac{\partial \Phi(\mathbf{q})}{\partial q_3} - \right. \\ \left. - q_3 F \frac{\partial \Phi(\mathbf{q})}{\partial q_3} - q_2 R \frac{\partial \Phi(\mathbf{q})}{\partial q_2} \right\} + k_x X (1 - q_3) \frac{\partial \Phi(\mathbf{q})}{\partial q_3} + (4) \\ + k_t \left\{ \frac{1}{2} \frac{\partial \Phi(\mathbf{q})}{\partial q_3} - q_3 R \right\} \frac{\partial \Phi(\mathbf{q})}{\partial q_3},$$

где F и R – общая концентрация функциональных групп и активных центров (радикалов).

Дифференцирование уравнения (4) по q_i с последующим приравниванием всех q_i единице приводит к системе дифференциальных уравнений для следующих моментов производящей функции (3).

Нулевой момент $N = \Phi(\mathbf{1})$ – общая концентрация цепей.

Первые моменты:

$M = \frac{\partial \Phi(\mathbf{1})}{\partial q_1} = \sum_{i,j,l} i R(i, j, l)$ – общая концентрация мономерных звеньев в системе,

$F = \frac{\partial \Phi(\mathbf{1})}{\partial q_2} = \sum_{i,j,l} j R(i, j, l)$ – общая концентрация функциональных групп,

$R = \frac{\partial \Phi(\mathbf{1})}{\partial q_3} = \sum_{i,j,l} l R(i, j, l)$ – общая концентрация активных центров.

Вторые моменты:

$$\Phi_{ij} \equiv \Phi_{ij}(\mathbf{1}) = \frac{\partial^2 \Phi(\mathbf{q})}{\partial q_i \partial q_j} \text{ при } \mathbf{q} = \mathbf{1}.$$

Очевидно, что все эти величины являются функциями времени t .

Система дифференциальных уравнений для моментов имеет вид

$$dI/dt = -k_i I \\ dN/dt = k_i I - k_p FR - 1/2 k_t R^2 \\ dM/dt = 0 \\ dF/dt = -k_p FR \\ dR/dt = k_i I - k_t R^2 - k_x X R \\ dX/dt = -k_x X R \\ d\Phi_{11}/dt = 2k_p \Phi_{12} \Phi_{13} + k_t (\Phi_{13})^2 \\ d\Phi_{12}/dt = k_p (\Phi_{13} \Phi_{22} + \Phi_{12} \Phi_{23} - R \Phi_{12}) + k_t \Phi_{13} \Phi_{23} \quad (5) \\ d\Phi_{13}/dt = k_p (\Phi_{13} \Phi_{23} + \Phi_{12} \Phi_{33} + R \Phi_{12}) - k_x X \Phi_{13} + \\ + k_t (\Phi_{33} - R) \Phi_{13} \\ d\Phi_{22}/dt = 2k_p \Phi_{22} (\Phi_{23} - R) + k_t (\Phi_{23})^2 \\ d\Phi_{23}/dt = k_p ((\Phi_{23})^2 + \Phi_{22} \Phi_{33} - R \Phi_{23} + R \Phi_{22}) - \\ - k_x X \Phi_{23} + k_t (\Phi_{33} - R) \Phi_{23} \\ d\Phi_{33}/dt = 2k_p \Phi_{23} (\Phi_{33} + R) - \\ - 2k_x X \Phi_{33} + k_t (\Phi_{33} - 2R) \Phi_{33}$$

Как известно, математическим критерием точки геля является требование обращения второго момента по функциональности $\Phi_{22}(t)$ в бесконечность. Как было показано в работе [1], на кривой зависимости $\Phi_{22}(t)$ от глубины превращения наблюдается резкий излом, позволяющий с большой точностью определить величину α_c .

Результаты вычислений при учете только квадратичного обрыва рекомбинаций ($k_x = 0$) приведены на рис. 1. В качестве переменной на оси ординат использован инвариант

$$\alpha_c \frac{k_p \Phi_{22}(0)}{k_t R} = \frac{k_p \alpha_c \Phi_{22}(0)}{\sqrt{k_t w_i}} \quad (6)$$

При выборе подходящих координат для оси абсцисс все результаты описываются единой кривой, разбивающейся на два участка. Первый определяет зависимость критической конверсии от кинетических параметров реакции полимеризации

$$\alpha_c \approx 0.33 \frac{\sqrt{k_t w_i}}{k_p \Phi_{22}(0)}, \quad (7)$$

т.е. величина критической конверсии пропорциональна отношению скоростей обрыва цепи и роста на функциональных группах, принадлежащих полифункциональным мономерам. На втором участке строго выполняется соотношение, харак-

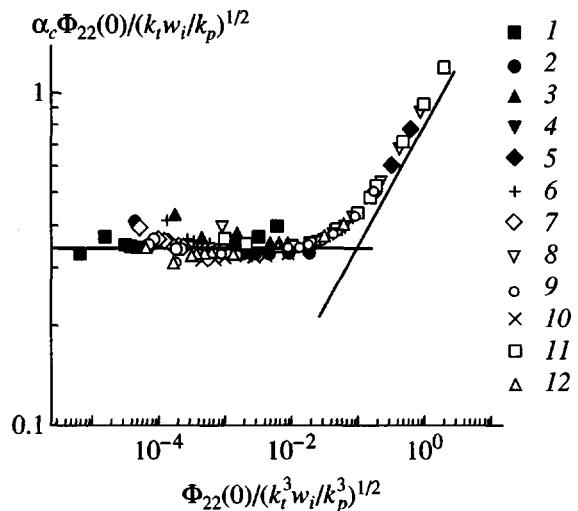


Рис. 1. Зависимость величины критической конверсии α_c от условий радикальной полимеризации при обрыве путем рекомбинации. $w_i/k_p = 10^{-5}$ (1–4, 11, 12), 10^{-4} (5–7), 5×10^{-5} (моль/л)² (8–10); $k_t/k_p = 10^4$ (1, 7, 9), 5×10^4 (2), 5×10^3 (3, 6), 10^3 (4, 5, 8), 10^5 (10), 2×10^3 (11, 12).

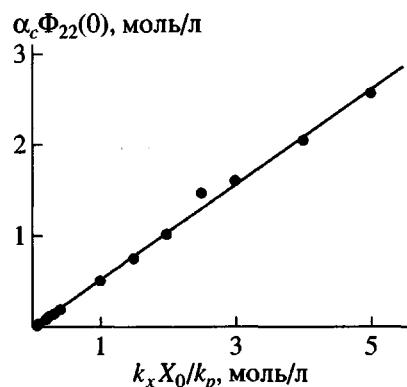


Рис. 2. Зависимость величины критической конверсии α_c от условий ингибиционной полимеризации. $w_i/k_p = 10^{-9}$ – 10^{-1} (моль/л)².

теризующее процесс “живой” полимеризации с медленным инициированием [1], а именно

$$\alpha_c^3 \frac{k_p \Phi_{22}^2(0)}{w_i} = 1 \quad (8)$$

При этом точку кроссовера определяет равенство

$$\Psi \equiv \frac{k_p^2 \Phi_{22}(0)}{k_t \sqrt{k_t w_i}} \sim 1 \quad (9)$$

При $\psi < 1$ величина критической конверсии определяется соотношением (7); если $\psi > 1$, то справедливой оказывается формула (8).

Для обычных значений кинетических параметров ($w_i \sim 10^{-5}$ моль/л с, $k_t \sim 10^5$ и $k_p \sim 10^3$ л/моль с [2]) выполняется соотношение (7), если $\Phi_{22}(0) < 1$ моль/л; в противоположном случае зависимость величины критической конверсии от условий полимеризации описывается формулой (8). Так, при трехмерной полимеризации диметакрилатов $\Phi_{22}(0) \sim 10$ моль/л. Следовательно, речь может идти только о соотношении (8). Таким образом, при полимеризации с обрывом цепи критические условия не зависят от длины цепи, а определяются теми же параметрами, что и при “живой” полимеризации, а именно средневесовой функциональностью мономерной смеси и скоростью инициирования [1].

Результаты решения системы уравнений (5) для линейного обрыва ($k_x = 0$) приведены на рис. 2. В широком, но разумном диапазоне значений скорости инициирования, константы обрыва k_x и концентрации агента обрыва зависимость критической конверсии от условий полимеризации описывается соотношением (7):

$$\alpha_c = 0.5 \frac{k_x X}{k_p \Phi_{22}(0)} \quad (10)$$

Такой результат при выбранных значениях кинетических констант обусловлен критериальным соотношением (11), подобным тому, которое реализуется при “живой” полимеризации с передачей цепи [1]:

$$\frac{(k_x X)^3}{k_p^2 \Phi_{22}(0) w_i} > 1 \quad (11)$$

Другими словами, при линейном обрыве формируются слишком короткие цепи, так что фактором, определяющим точку гелеобразования, является длина цепи, а не интенсивность ветвления.

Ниже приведен более детальный анализ данных эксперимента и сопоставление с приведенным выше расчетом.

ЧИСЛЕННЫЕ ОЦЕНКИ И СОПОСТАВЛЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Наибольшее число экспериментальных данных в области трехмерной радикальной полимеризации получено на примере олигомеров акрилового ряда типа RM_n , где M – акриловая или метакри-

ловая группа, $n = 2-6$, их смесей с мономерами ($n = 1$), а также дивинилбензолов и их смесей со стиролом и другими сомономерами.

В случае обычной радикальной полимеризации с квадратичным обрывом цепей, согласно формулам (7) и (8), величина α_c растет с увеличением скорости инициирования w_i . Однако даже при максимально достижимых величинах $w_i \sim 10^{-2}$ моль/л с значение α_c не превышает 10^{-2} (с учетом того, что $\Phi_{22}(0) \sim 10$ моль/л, $k_p \sim 10^2-10^3$ л/моль с). Данные такого рода непригодны для сопоставления с экспериментом, так как погрешность величины критической конверсии в области $\alpha_c \leq 10^{-2}$ соизмерима с самой величиной. Наши измерения, проведенные на большом числе диметакрилатов RM_2 с различной химической природой R при $w_i = 10^{-8}-10^{-6}$ моль/л с, дают возможность экспериментально оценить лишь верхний предел величины $\alpha_c \leq 10^{-2}$. Прогноз по формуле (8) дает оценку $10^{-4} \leq \alpha_c \leq 10^{-2}$. Величина $\alpha_c = 2.9 \times 10^{-2}$, лежащая вне пределов погрешности, обнаружена лишь в одном случае для диметакрилата этиленгликоля [3]. Она значительно выше теоретического прогноза ($\alpha_c = 2 \times 10^{-4}$). Сдвиг экспериментальной величины на два десятичных порядка в сторону увеличения интерпретирован [3] (см. также работу [4]) как проявление циклизации и резкого снижения реакционной способности "подвешенных" двойных связей по сравнению с исходными двойными связями диметакрилата. При этом фактором, снижающим эффективную концентрацию межцепных сшивок, считается также многократно повторяющееся сшивание в пределах одной и той же пары цепей (образование мультиплетных узлов и "лестничных" макромолекулярных структур).

Наиболее продуктивным сопоставлением теории с экспериментом представляется случай сдвига в область больших значений α_c , достигаемого либо за счет уменьшения $\Phi_{22}(0)$ путем разбавления системы монофункциональным сомономером, или же при использовании достаточного количества высокоэффективных ингибиторов радикальной полимеризации.

Ингибиранная полимеризация диметакрилатов

Радикальную полимеризацию диметакрилата триэтиленгликоля, инициированную дициклогексилперкарбонатом (ДЦП) в присутствии больших количеств ингибиторов, бензохинона (БХ) или тринитротолуола (ТНТ), проводили в цилиндрических ампулах, вакуумированных и запаянных

(высота 250 мм, диаметр 3–3.5 мм). Конверсию регистрировали по контракции (смещение мениска отслеживали с точностью до 0.1 мм; общая величина смещения к моменту гелеобразования в выбранном интервале ингибиования составляла 3–10 мм). Точку гелеобразования регистрировали по потере текучести. Сопоставление с другими методиками показало, что этот метод дает достаточно точное значение критической конверсии [5]. Полученные результаты представлены в табл. 1. Видно, что в области наибольшей длины растущих полимерных цепей (при наименьших значениях параметра $k_x X$) наблюдается очень сильное (на порядки) расхождение расчетных и экспериментальных значений критической конверсии, но затем по мере снижения ММ (с ростом $k_x X$) экспериментальные и расчетные величины сближаются. При этом наилучшее совпадение наблюдается при использовании для расчета α_c формулы (10).

Поскольку основной причиной завышенных экспериментальных значений α_c является циклизация [4], представляющая собой внутрицепное сшивание "подвешенных" двойных связей, можно полагать, что с уменьшением длины растущих полимерных цепей при увеличении $k_x X$ вероятность циклизации уменьшается. Поэтому сопоставление с экспериментом в области именно наибольших значений $k_x X$ позволяет выявить реальное преимущество формулы (10) как наиболее точной. В то же время полученный результат означает, что предлагаемый расчет дает правильную оценку величины критической конверсии, и не только в той области параметров, где справедлива формула (10), но и там, где выполняется соотношение (8), т.е. в области неингибираванной полимеризации.

Это тем более важно, что очень часто [6] величину отклонения экспериментальных значений α_c от расчетных рассматривают как тест, позволяющий оценивать вклад циклических структур в полимерных сетках, и при этом для расчета α_c используют формулу (12). Очевидно, что применение формул (8) и (10) в этом случае позволит предотвратить ошибочные заключения. Ниже приводятся типичные примеры такого рода.

Сополимеризация м-дивинилбензола (ДВБ) со стиролом при соотношении компонентов, обеспечивающих "идеальную" структуру полимерной сетки

При уменьшении содержания полифункционального агента (ДВБ) в исходной сомономерной смеси ожидалось [7], что вероятность циклизации упадет до пренебрежимо малой величины, что обеспечит "идеальную" структуру полимерной сет-

Таблица 1. Сопоставление экспериментальных и расчетных значений α_c для ингибиции полимеризации диметакрилата триэтиленгликоля

Ингибитор	Концентрация ингибитора, моль/л	$k_x X, \text{с}^{-1}$	Значения α_c		
			эксперимент	расчет по формуле (12)	расчет по формуле (10)
ТНТ	0.05	5	~0.01	3.6×10^{-3}	8.9×10^{-4}
	0.1	10	0.06	7.2×10^{-3}	1.8×10^{-3}
	0.2	20	0.08	1.4×10^{-2}	3.6×10^{-3}
	0.5	50	0.11	3.6×10^{-2}	9×10^{-3}
БХ	0.005 (4)*	10	0.065	7.2×10^{-3}	1.8×10^{-3}
	0.005 (2)*	10	0.055	7.2×10^{-3}	1.8×10^{-3}
	0.005 (1)*	10	0.045	7.2×10^{-3}	1.8×10^{-3}
	0.01	20	0.085	1.4×10^{-2}	3.6×10^{-3}
	0.05	100	0.125	7.2×10^{-2}	1.8×10^{-2}
	0.01	200	0.135	1.4×10^{-1}	3.6×10^{-2}
	0.03	600	0.16	4.3×10^{-1}	7.2×10^{-2}
	0.05	1000	0.19	7.2×10^{-1}	1.8×10^{-1}

Примечание. ТНТ: $k_x \sim 10^2$ л/моль с, БХ: $k_x \sim 2 \times 10^3$ л/моль с, $k_p \sim 350$ л/моль с [2], $M_0 \sim 4$ моль/л, $\Phi_{22}(0) \sim 8$ моль/л. Мольное соотношение ДЦП : ингибитор = 2.

* Кинетику полимеризации регистрировали методом прецизионной калориметрии; цифры в скобках – скорость инициирования $w_i \times 10^7$ моль/л с.

ки. Подтверждение этого вывода искали в совпадении расчетных и экспериментальных значений α_c , причем для расчета использовали формулу Флори–Штокмайера

$$\alpha_c = \frac{1}{\rho(\bar{P}_w - 1)}, \quad (12)$$

где ρ – мольная доля сшивающего агента (ДВБ), \bar{P}_w – среднемассовая степень полимеризации первичных полимерных цепей, т.е. цепей, которые образовались бы к моменту, соответствующему точке гелеобразования, в отсутствие сшивающего агента. Эту величину определяли методом ГПХ при глубине превращения меньше α_c с последующей экстраполяцией к нулевой конверсии. Результаты представлены в табл. 2.

Поскольку при выбранных значениях кинетических констант (см. примечание к табл. 2) условие (9) при $\Psi < 1$ определяет выбор формулы (7) для оценки α_c , именно последняя и использована при расчетах.

Из данных табл. 2 следует, что вывод авторов [7] о том, что при малых концентрациях ДВБ (последняя строка в таблице) достигается состояние “идеальной” сетки, вызывает серьезные сомнения.

Столь же сомнительным представляется вывод о достижении состояния “идеальной” сетки, сделанный в работе [8], касающейся сополимеризации ди-

метакрилатов с монометакрилатами. В этом случае совпадение экспериментальных и рассчитанных по формуле (12) значений α_c достигалось при еще меньших значениях бифункционального компонента – при 0.03 мол. % диметакрилата. Перерасчет по формуле (7) и в этом случае приводит к значительно более низким значениям α_c , и, таким образом, указывает на то, что, вопреки выводам авторов [8], вклад циклических структур достаточно велик.

Вклад циклизации остается существенным и в тех случаях, когда длину “первичных” цепей удается снизить на несколько порядков за счет интенсивной передачи цепи в ходе полимеризационного процесса [9], хотя тенденция к подавлению циклизации при этом отчетливо просматривается. Так, в случае полимеризации диметакрилатов отношение экспериментального значения критической конверсии к расчетному снижается от 100 (при $\bar{P}_w = 1000$ в отсутствие передатчика) до 13 ($\bar{P}_w = 142$) и далее до 7–8 ($\bar{P}_w = 64$) в присутствии высокоэффективных передатчиков цепи (лаурилмеркаптанов). В случае диаллиловых мономеров, являющихся активными передатчиками цепи, при наименьших значениях $\bar{P}_w = 39$ –49 это отношение падает до 5.2–5.5. Такая тенденция проявляется не только при уменьшении длины цепи, но при увеличении ее жесткости [10].

Таблица 2. Сравнение экспериментальных и расчетных значений α_c при сополимеризации ДВБ со стиролом

ДВБ, мол. %	$\bar{P}_w \times 10^{-3}$	$\Phi_{22}(0)$	Значения α_c		
			эксперимент	расчет по формуле (12)	расчет по формуле (7)
1	1.19	0.154	0.215	0.0425	0.032
0.5	0.79	0.077	0.333	0.133	0.065
0.25	0.74	0.039	0.488	0.271	0.128
0.17	0.67	0.026	0.549	0.435	0.192

Примечание. Сополимеризация в блоке, инициированная ДЦП (4×10^{-2} моль/л) при 60°C , $w_i = 4 \times 10^{-7}$ моль/л с, $k_p = 200$ л/моль с, $k_t = 10^7$ л/моль с, $\Phi_{22}(0)=15.4$ моль/л для чистого ДВБ.

В случае ингибиранной полимеризации диметакрилатов, рассмотренной выше (табл. 1), совпадение расчетных и экспериментальных значений критической конверсии происходит при \bar{P}_w порядка нескольких единиц. По-видимому, это и является основной причиной того, что вклад циклизации близок к нулю и тем самым достигается "идеальная" структуры сетки.

Таким образом, при радикальной полимеризации расчет гель-точки должен быть основан на соотношениях (7) и (8), в зависимости от выполнения условия (9), если речь идет о неингибиированном процессе, или на соотношении (10), когда реакцию проводят в присутствии ингибитора. Формула Флори-Штокмайера дает завышенные оценки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев Г.В., Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 970.

2. Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971.
3. Walling C. // J. Am. Chem. Soc. 1945. V. 67. № 2. P. 441.
4. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979.
5. Ide N., Fukuda T. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 1. P. 95.
6. Funke W., Okay O., Yoos-Müller // Adv. Polym. Sci. 1998. V. 136. P. 139.
7. Matsumoto A., Kitaguchi Y., Sonoda O. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 25. P. 8336.
8. Matsumoto A., Okuno S., Aota H. // Angew. Makromol. Chem. 1996. № 240. S. 275.
9. Mitomi D., Matsumoto A., Aota H., Ikeda J. // Polymer. 2000. V. 41. № 4. P. 1321.
10. Matsumoto A., Yamashita Y., Oiwa M. Netsukokasci Yushi (J. Thermoset. Plast Jpn). 1993. V. 14. № 1. P. 139.

Critical Conversion in Three-Dimensional Radical Polymerization

G. V. Korolev, T. F. Irzhak, and V. I. Irzhak

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

Abstract—Relationships between the critical conversion of gelation α_c and the conditions of three-dimensional polymerization with linear and quadratic chain terminations were derived. A comparison between the calculated values of α_c and experimental data obtained for the radical polymerization and copolymerization of acrylic monomers was performed. As was shown, the calculation of the critical conversion through the Flory-Stockmayer formula yields overestimated values.