

УДК 541.6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. ГОЛЬДБЕРГ, И. М. БЕЛЬГОВСКИЙ, Г. Н. КОРНИЕНКО,
И. А. КРАСОТКИНА, Н. И. ЗАЙЦЕВА, Д. Я. ТОПТЫГИН

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ
ТЕМПЕРАТУРНОГО ОСАЖДЕНИЯ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 26 XI 1970)

Функция молекулярновесового распределения (м.в.р.) полимеров дает очень важную информацию о механизме реакций или элементарных стадий, которые приводят к возникновению данного высокомолекулярного соединения. Метод определения м.в.р. путем температурного фракционирования дает возможность получать эту функцию достаточно быстро на полностью автоматизированной установке с использованием минимальной, 0,1 мг, навески полимера (1). Связь между экспериментально определяемой температурой выпадения T_i i -фракции полимера из раствора и ее молекулярным весом (м.в.) M_i количественно описывается двумя параметрами: θ — температурой выпадения полимера с бесконечно большим м.в., и b — параметром, учитывающим взаимодействие полимера с растворителем в соответствии с формулой Флори (2) $\frac{1}{T_i} = \frac{1}{\theta} \left(1 + \frac{b}{\sqrt{M_i}} \right)$.

В настоящее время соответствующие параметры определены для трех полимеров — полистирола, полиметилметакрилата и полидиоксолана (табл. 1). Применение метода к изучению кинетики и механизма некоторых реакций с участием полимеров позволило получить новые данные для их количественного описания.

Термоокислительная деструкция полистирола (ПС) проводилась ранее (3, 4). По данным этих работ разрыву подвергаются два типа связей: нормальные, энергия разрыва E которых составляет 55—60 ккал, и «слабые» с $E = 30$ ккал. Деструкция идет по свободнорадикальному механизму через перекисные радикалы RO_2^* , которые погибают путем диспропорционирования. Разрыв цепей по закону случая и диспропорционирование радикалов должны были привести к тому, что равновесная ширина распределения, которая достигается через 3—4 акта обрыва, составит $M_w/M_n = 2$.

На рис. 1 показана кинетическая кривая величины $1/M_n$, связанной с числом разрывов, при термоокислительной деструкции нефракциониро-

Таблица 1

Градуировочные параметры метода температурного осаждения

Полимер	Растворитель	$T_i, ^\circ\text{K}$	b
Полистирол	35% толуол + 65% <i>n</i> -бутанол	384,5	43
Полистирол	30% толуол + 70% <i>n</i> -бутанол	404	47
Полиметилметакрилат	<i>n</i> -бутанол	351,4	10,3
Полидиоксолан	»	401,6	29

ванного полистирола с $M_w/M_n = 1,5$, $M_w = 180\,000$ и узкой фракции с $M_w = 411\,000$ и $M_w/M_n = 1,06$. Видно, что скорость деструкции уменьшается. Это указывает на преимущественный разрыв слабых связей в начале реакции. Ширина распределения, как показывает табл. 2, меньше 2, а при больших степенях деструкции ниже 1,5.

Озонирование полистирола в растворе. Исследование м.в.р. полистирола, который подвергался воздействию озона в растворе

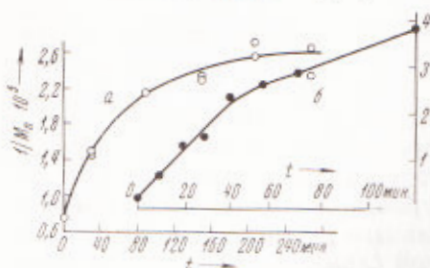


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость величины $1/M_n$ от времени при термоокислительной деструкции полистирола в блоке при 200° . а — $M_w = 180\,000$, $M_w/M_n = 1,5$; б — $M_w = 411\,000$, $M_w/M_n = 1,06$

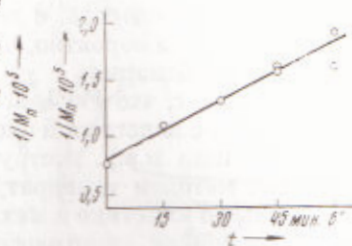


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость величины $1/M_n$ от времени при деструкции полистирола в растворе CCl_4 под действием озона. $[PS] = 1\%$, $T = 20^\circ$

CCl_4 при $T = 25^\circ C$ и $[PS] = 1$ г/дл. Исходный полистирол имел $M_w = 180\,000$ и $M_w/M_n = 1,5$.

На рис. 2 приведена кинетическая кривая величины $1/M_n$, связанной с числом разрывов, при озонировании полистирола. Как видно, характер кинетической кривой при озонировании нефракционированного полистирола на начальных стадиях деструкции практически не изменяется по сравнению с аналогичной кривой при термоокислении (рис. 1а). Вероятно, отсутствие разницы объясняется тем, что при озонировании полимеров деструкция идет через те же перекисные радикалы, что и при окислении.

Несмотря на существенную разницу в условиях проведения эксперимента по сравнению с предыдущими опытами (термоокислительная деструкция в блоке), и в данном случае наблюдается сужение распределения: 1,5 по сравнению с ожидаемым $M_w/M_n = 2$.

Деструкция полиметилметакрилата (ПММА) под действием фотохимического восстановления $FeCl_3$. Опыты проводились с образцом ПММА с $M_w = 120\,000$ и M_n : M_w : $M_z = 1$: 2,4 : 5,6, который был получен трехкратным переосаждением промышленного образца. В ПММА добавлялась $FeCl_3$ в концентрации 0,2% Fe^{3+} . Пленка облучалась при $T = 20^\circ C$ светом $\lambda > 315$ мк, который не поглощается ПММА, но интенсивно поглощается $FeCl_3$. При фотовосстановлении $FeCl_3$

Таблица 2

Ширина распределения образцов полистирола, подвергнутых термоокислительной деструкции разной продолжительности в блоке ($T = 200^\circ C$)

	0 мин.		30 мин.		70 мин.		90 мин.		120 и 210* мин.	
	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
Нефракционированный ПС	180	1,5	86	1,45			52	1,23	49*	1,3*
Узкая фракция	411	1,06	92	1,43	42	1,2			29,5	1,15

выделяются атомы Cl, передающие свободную валентность молекулам ПММА. Происходящие при этом реакции описываются схемой:

- 1) иницирование хлорным железом $w_i = k_2[\text{Fe}^{3+}]^2$;
- 2) разрыв полимерных цепей $dn/dt = k_3[\text{R}^*]$;
- 3) гибель радикалов $w_0 = k_4[\text{R}^*]^2$. 2-я реакция приводит к уменьшению молекулярного веса.

Деструкция идет в твердой фазе, и можно ожидать, что ширина распределения деструктированного образца M_w/M_n будет близка к 2, так как перемещение атома водорода, с которым связано диспропорционирование, в данном случае более вероятно, чем деформация полимерных цепей, предшествующая рекомбинации.

Опыт показывает, что FeCl_3 восстанавливается под действием света по закону II порядка с константой скорости $k_2 = 8,03 \cdot 10^{-2}$ кг/мол·сек.

Анализ функции м.в.р. деструктированных образцов ПММА, которая была получена методом температурного осаждения, дает важные количественные данные о кинетике и механизме деструкции ПММА.

Расчет простейшей кинетической схемы дает следующую зависимость числа разрывов от времени:

$$\frac{1}{M_n} - \frac{1}{(M_n)_0} = n = \frac{k_4}{(k_2k_3)^{1/2}} \ln(k_2[\text{Fe}^{3+}]_0 t + 1). \quad (1)$$

На рис. 3 показана зависимость числа разрывов от $\ln(k_2[\text{Fe}^{3+}]_0 t + 1)$. Как видно, зависимость действительно линейная. Однако прямая идет не в 0, согласно (1), а отсекает на оси ординат отрезок, соответствующий «мгновенным» разрывам, т. е. слабым связям, проявляющимся и в ПММА.

По рис. 3 может быть рассчитана константа k_4 , если для k_3 взять значение по данным (5). $k_4 = 2,46 \cdot 10^{-2}$ сек⁻¹ или при нормальной предэкспоненте $E = 20$ ккал. Из рис. 3 можно также рассчитать среднее число разрывов на каждый атом Cl или радикал ПММА

$$\frac{dn}{d[\text{Fe}^{3+}]} = - \frac{k_4}{(k_2k_3)^{1/2}} \frac{1}{[\text{Fe}^{3+}]}. \quad (2)$$

В наших условиях $dn/d[\text{Fe}^{3+}]$ — число разрывов, приходящихся на один возникающий радикал, а $1/(k_2k_3)^{1/2}[\text{Fe}^{3+}] = \tau$, т. е. времени жизни радикалов. Физический смысл уравнения (2) состоит в том, что с уменьшением концентрации Fe^{3+} , т. е. с увеличением времени жизни радикалов, число актов деструкции на 1 радикал увеличивается. Эта зависимость хорошо подтверждается экспериментально.

Ширина м.в.р. ПММА при деструкции уменьшается и составляет соответственно для времени деструкции: 0 — 2,4; 2 мин. — 2,06; 15 мин. — 1,80; 60 мин. — 1,61; 120 мин. — 1,48. Ширина распределения при деструкции ПММА через некоторое время становится существенно меньше 2.

Анализ ширины распределения в трех рассмотренных видах деструкции показывает, что эта величина значительно меньше, чем можно было ожидать из общих соображений. Причины этого явления могут быть, во-первых, в том, что гибель радикалов идет через рекомбинацию, там где предполагалось диспропорционирование, и, во-вторых, в повышенной реакционной способности более длинных молекул. Какая из этих причин преобладает, на основании полученных данных сказать трудно.

Учитывая тот факт, что одинаковый эффект — сужение распределения — наблюдается в существенно различных условиях опыта: температуры 25 и 200°, пленка, расплав, разбавленный раствор, — разумно искать причину большей скорости деструкции больших молекул в реакциях на молекулярном уровне, а не в надмолекулярной организации. Если предположить, что во всех рассмотренных случаях движение свободной валентности по объему происходит путем ее эстафетной передачи, причем внутримолекулярная передача происходит быстрее, чем межмолекулярная, то

окажется, что стационарная концентрация срединных радикалов, обуславливающих падение молекулярного веса, в нулевом приближении пропорциональна молекулярному весу (степени полимеризации). Это может объяснить не только наблюдаемое в настоящей работе уменьшение ширины распределения при увеличении степени деструкции, но и такие общие для деструкции карбоцепных полимеров явления, как замедление скорости деструкции и появление предельной степени деструкции по м.в.

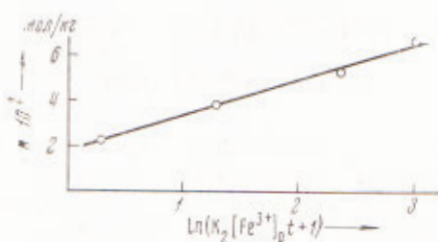


Рис. 3

Рис. 3. Суммарное число разрывов в ПММА при фотохимической деструкции в присутствии FeCl_3 в зависимости от величины $\ln(k_2[\text{Fe}^{3+}]_0 t + 1)$

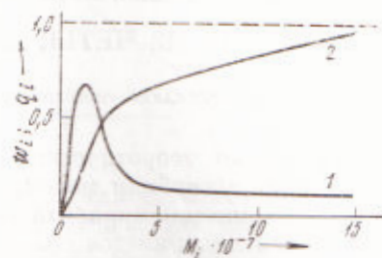


Рис. 4

Рис. 4. Функция м.в.р. ПММА, полученного постполимеризацией в блоке после кратковременного у.-ф. облучения. $\tau = 3$ сек., $T = 20^\circ$. 1 — функция (q_i) м.в.р. для M_n , 2 — полная функция (w_i) для м.в.р.

Постполимеризация метилметакрилата на малых глубинах превращения. Недавние исследования механизма полимеризации метилметакрилата показали, что принятое ранее предположение о независимости реакционной способности макрорадикала от молекулярного веса в общем случае неверно⁽⁶⁾. Реакционная способность макрорадикалов при достаточно больших размерах растущей полимерной цепи ($M \sim 10^7$) начинает заметно возрастать с ростом молекулярного веса активного центра. Теоретический расчет показывает, что только при изменении констант роста и передачи цепи ширина м.в.р. получаемого полимера будет отличаться от ширины наиболее вероятного с $M_w / M_n = 2$.

Экспериментально полимеризация ММА проводилась после кратковременного (3 сек.) у.-ф. облучения. Однако молекулярный вес ПММА столь велик ($5 \cdot 10^7$), а количество полимера столь мало (~ 1 мг), что найти функцию м.в.р. этих образцов невозможно ни одним из существующих методов. Лишь при помощи метода светорассеяния удастся определить вес: $M_n = (6,3 \pm 3,3) \cdot 10^5$, $M_w = (4,7 \pm 0,8) \cdot 10^7$, $M_z = (130 \pm 50) \cdot 10^6$. Температурным осаждением была измерена полная функция м.в.р. образца с таким высоким молекулярным весом (рис. 4). Кривая м.в.р. на рис. 4 дает $M_n = 11,4 \cdot 10^6$, $M_w = 4,5 \cdot 10^8$ и $M_z = 93 \cdot 10^6$, что удовлетворительно совпадает с данными светорассеяния.

Полученные данные подтверждают пригодность метода температурного осаждения для анализа м.в.р. полимеров при сверхвысоких молекулярных весах, а также достоверность предположения об изменении реакционной способности макрорадикалов в ходе полимеризации.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
18 XI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. М. Бельговский, В. Е. Гольдберг и др., ДАН, 192, 121 (1970).
² P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953. ³ H. C. Beachell, L. H. Smiley, J. Polym. Sci. A-1, 5, 1635 (1967). ⁴ L. Dulog, E. Radlmann, W. Kern, Macromol. Chem., 97, 272 (1967). ⁵ П. Ю. Бутягин, ДАН, 165, 103 (1965). ⁶ Г. Н. Корниенко, А. Червенка и др., Высокомолек. соед., 11, 2703 (1969).