

Г. П. ГЛАДЫШЕВ, Б. С. КОГАРКО, Т. Ф. ШАЦКАЯ

О СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МЕТОДА СОВМЕСТНОГО ИНИЦИИРОВАНИЯ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 30 V 1972)

Физико-химические свойства полимеров, их долговечность, стойкость к различного рода воздействиям определяется не только химической природой макромолекул, но и особенностью надмолекулярной структуры и однородностью свойств полимерного материала.

Характер физической структуры полимера часто зависит от условий его переработки, а при прямой полимеризации или вулканизации в форме определяется способом синтеза или создания трехмерной сетки. Выбор метода особенно существен при получении массивных изделий с использованием способов прямой полимеризации или вулканизации. Дело в том, что при проведении этих процессов обычно выделяется значительное количество тепла, которое из-за малой теплопроводности полимерной массы не успевает быстро отводиться в окружающую среду. Последнее приводит к установлению некоторого температурного градиента по сечению изделия, что обуславливает неоднородность по молекулярному весу или неравномерную плотность трехмерной сетки. Это влечет за собой то, что изделие характеризуется неоднородными свойствами по сечению образца, а следовательно, пониженными физико-механическими характеристиками. Можно показать, что «стабилизация» полимерной структуры (т. е. создание структуры повышенной однородности) может быть достигнута при использовании метода совместного инициирования.

Рассмотрим теоретически на примере радикальной полимеризации способ получения полимеров, при котором молекулярный вес весьма слабо зависел бы от неоднородности температурного поля. Пусть радикальная реакция полимеризации иницируется одновременно двумя способами, причем скорости инициирования равны $V_{ин1}$ и $V_{ин2}$ соответственно. В этом случае при отсутствии реакции передачи цепи степень полимеризации определяется хорошо известным соотношением (^{1, 2})

$$\bar{P} = \frac{2K_p [M]}{(1 + \lambda) K_o^{1/2} (V_{ин1} + V_{ин2})^{1/2}}, \quad (1)$$

где K_p , K_o — константы реакций роста и обрыва цепи, $[M]$ — концентрация мономера, λ — доля радикалов, гибнущих в результате диспропорционирования.

Учтя аррениусовскую зависимость констант и скоростей элементарных реакций от температуры

$$K_p = C_p e^{-E_p/RT}, \quad V_{ин1} = k_1 e^{-E_1/RT}, \quad (2)$$

$$K_o = C_o e^{-E_o/RT}, \quad V_{ин2} = k_2 e^{-E_2/RT}$$

(E с индексом внизу обозначает энергию активации соответствующей реакции), после несложных преобразований получим из выражения (1) следующую зависимость степени полимеризации от температуры:

$$A / \bar{P}^2 = k_1 e^{\alpha_1} + k_2 e^{\alpha_2}, \quad (3)$$

где k_1 и k_2 — константы из (2),

$$A = 4 [M]^2 C_p^2 / (1 + \lambda)^2 C_0, \quad \alpha_1 = 2E_p - E_0 - E_1, \\ \theta = 1/RT, \quad \alpha_2 = 2E_p - E_0 - E_2. \quad (4)$$

Представляет интерес случай, когда α_1 и α_2 имеют разные знаки. Для многих мономеров величина $2E_p - E_0$ примерно равна 10 ккал/моль. При использовании фото- или радиационного иницирования в качестве одного из способов (например, первого) E_1 практически равна 0 и поэтому α_1 будет больше нуля. Если же второй способ иницирования — химический (вещественное иницирование), то E_2 меняется в широких пределах в зависимости от природы инициатора. Так, при перекисном иницировании E_2 обычно составляет 30 ккал/моль и в этом случае α_2 будет меньше нуля.

При наличии разных знаков у α_1 и α_2 зависимость $1/\bar{P}^2$ от θ , выражаемая формулой (3), всегда будет иметь минимум. Но, поскольку физический смысл имеют лишь значения $\theta > 0$, нас будут интересовать лишь те случаи, когда θ^* , при которой реализуется минимум функции $1/\bar{P}^2$, будет больше нуля.

Вблизи θ^* будет находиться интервал, на котором степень полимеризации $\bar{P}$ очень слабо зависит от температуры. Величина этого интервала определяется задаваемой величиной допустимого отклонения степени полимеризации $\Delta \bar{P}$ и конкретными значениями констант из формул (2). θ^* находится из условия $\frac{d(1/\bar{P}^2)}{d\theta} \Big|_{\theta=\theta^*} = 0$. Получаем

$$\theta^* = \frac{1}{\alpha_1 + |\alpha_2|} \ln \frac{k_2 |\alpha_2|}{k_1 \alpha_1}. \quad (5)$$

Здесь под $|\alpha_2|$ понимается абсолютная величина α_2 .

Из равенства (5) следует, что условие $\theta^* > 0$ выполняется при

$$k_2 |\alpha_2| / k_1 \alpha_1 > 1. \quad (6)$$

Подставляя в формулы (5) и (6) вместо θ , α_1 , α_2 их выражения из формул (4), получим после очевидных преобразований

$$\frac{1}{RT^*} = \frac{1}{E_2 - E_1} \left[\ln \frac{k_2}{k_1} + \ln \left(\frac{E_2 - E_1}{2E_p - E_0 - E_1} - 1 \right) \right], \quad (7)$$

$$\frac{k_2}{k_1} > \frac{E_2 - E_1}{E_2 + E_0 - 2E_p} - 1. \quad (8)$$

Формулу (7) можно представить в другом виде, при котором яснее видна зависимость между T^* и отношением k_2/k_1

$$\frac{k_2}{k_1} = \left(\frac{E_2 - E_1}{E_2 + E_0 - 2E_p} - 1 \right) e^{(E_2 - E_1)/RT^*}. \quad (9)$$

Из соотношения (9) следует, что, зная значения энергий активации соответствующих элементарных процессов, легко подобрать соотношение k_2/k_1 (которое, например, при сочетании фото- и вещественного иници-

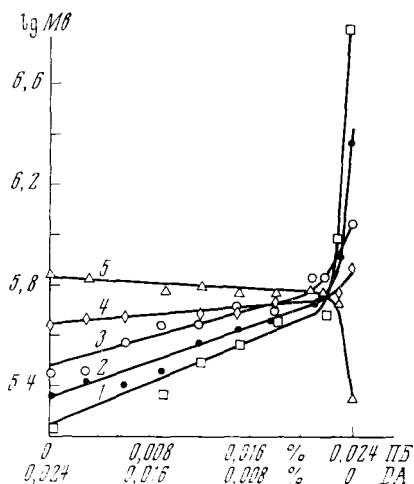


Рис. 1. Зависимость молекулярного веса полиметилметакрилата от состава иницирующей композиции (ПБ — инициатор перекись бензоила, ДА — фотосенсибилизатор диакетил). Используемая область спектра 4000—7000 Å. 1 — температура полимеризации 0°, 2 — 20°, 3 — 40°, 4 — 60°, 5 — 85° C

прования определяется концентрациями инициатора и сенсibilизатора, а также их эффективностями), при котором степень полимеризации практически не зависит от температуры. На рис. 1 приведены данные по полимеризации метилметакрилата при использовании совместного инициирования. Видно, что при определенном соотношении между скоростями фото- и химического инициирования (концентрациями сенсibilизатора — ди-ацетила и инициатора — перекиси бензоила) степень полимеризации практически одна и та же при изменении температуры в достаточно широком диапазоне (от 0 до 80° С). Последнее означает, что при полимеризации в блоке, которая характеризуется значительной неоднородностью температурного поля, с помощью предложенного метода совместного инициирования можно получать однородные по молекулярному весу изделия.

Предлагаемый метод создания полимерной структуры повышенной однородности в принципе может быть использован при сочетании реакций инициирования, протекающих по разнообразным механизмам. Метод совместного инициирования может быть также применен для регулирования длины кинетической цепи при некоторых цепных процессах.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
26 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, М., 1969. ² Г. П. Гладышев, Полимеризация винильных мономеров, Алма-Ата, 1964.