

Р. А. СИМОНЯН, В. А. КАСАИКИН, М. Б. ЛАЧИНОВ, В. П. ЗУБОВ,
член-корреспондент АН СССР В. А. КАБАНОВ

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Известны многочисленные факты, свидетельствующие о существовании развитых надмолекулярных структур в аморфных полимерных телах (^{1, 2}). Одним из возможных путей получения полимерных веществ является полимеризация в массе, в процессе которой происходит переход от жидкого мономера через промежуточные стадии полимер-мономерного раствора и геля к полимерному телу. Естественно ожидать, что в этом случае формирование структуры продукта полимеризации происходит в ходе синтеза. Отсюда вытекает задача более детального исследования структурообразования в ходе полимеризации и взаимосвязи этого процесса с кинетикой и механизмом полимеризации. Ряд авторов связывают кинетические особенности радикальной полимеризации мономеров при глубоких степенях превращения (гель-эффект) со структурообразованием в полимеризующейся системе (^{3, 4}).

Объектом нашего исследования был выбран метилметакрилат (ММА) — мономер, кинетика радикальной полимеризации которого в широком интервале степеней превращения изучена достаточно подробно (⁵). В частности, характерной особенностью этого процесса является наличие ярко выраженного гель-эффекта, наступающего при определенных конверсиях. Конечный продукт полимеризации ММА в массе — аморфный стеклообразный полимер.

Для исследования структурообразования в ходе полимеризации были измерены зависимости интенсивности (R_{90}) и асимметрии (Δ) рассеянного света реакционной системы от глубины превращения (q) в сочетании с изучением кинетики полимеризации.

Технический ММА очищали по общепринятой методике. Полимеризацию инициировали термическим разложением перекиси лаурилы (ПЛ) при 60° С, в качестве регулятора молекулярного веса использовали лаурил меркаптан (ЛМК). Измерительной ячейкой для светорассеяния служила ампула (d 30 мм) из тонкостенного оптического стекла. Реакционную смесь обеспыливали фильтрованием через фильтр G-5. Полимеризацию проводили непосредственно в измерительной ячейке, которую помещали в иммерсионную жидкость (бензол). Оптические измерения проводили с помощью электрического нефелометра СРG-21 фирмы Shimadzu (Япония). Кинетику полимеризации измеряли в параллельных опытах методом термографии (⁶).

На рис. 1 представлены зависимости интенсивности рассеянного света от глубины превращения в системах, отличающихся концентрациями инициатора и передатчика цепи. Видно, что для всех экспериментальных кривых характерны три участка: рост R_{90} с прохождением максимума при q_1 , нелинейный спад и дальнейший выход (при конверсии большей q_2) на участок линейного уменьшения R_{90} с глубиной превращения.

На рис. 2 изображены типичные зависимости $R_{90}=f(q)$, $\Delta=f(q)$ и $\lg V/[M]=f(q)$, где V — скорость полимеризации для одного из образцов.

В области I (рис. 2) при $q < q_1$ реакционная система представляет собой разбавленный раствор полимера в мономере. Увеличение интенсивности рассеянного света (R_{90}) с глубиной превращения в этой области обусловлено ростом концентрации накапливающегося в растворе полимера, что находится в согласии с теорией рэлеевского рассеяния света в разбавленных растворах полимеров.

Рост интенсивности рассеянного света сопровождается повышением асимметрии рассеяния, обусловленным увеличением общего числа рассеивающих элементов, удаленных друг от друга на расстояние, превышающее $\lambda/20$, которое, естественно, сопутствует накоплению в растворе изо-

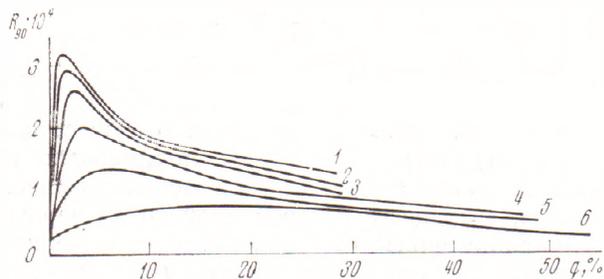


Рис. 1. Изменение интенсивности рассеянного света (R_{90}) от глубины превращения при полимеризации ММА (60°C). 1 - $[\text{ПЛ}] = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л; 2 - $[\text{ПЛ}] = 5 \cdot 10^{-3}$; 3 - $[\text{ПЛ}] = 1 \cdot 10^{-2}$; 4 - $[\text{ПЛ}] = 5 \cdot 10^{-3}$, $[\text{ЛМК}] = 3,3 \cdot 10^{-3}$; 5 - $[\text{ПЛ}] = 5 \cdot 10^{-3}$, $[\text{ЛМК}] = 1 \cdot 10^{-2}$; 6 - $[\text{ПЛ}] = 5 \cdot 10^{-3}$, $[\text{ЛМК}] = 5 \cdot 10^{-1}$ мол/л

лированных макромолекулярных клубков. Такими центрами, по-видимому, могут служить участки цепей (отдельных) макромолекулярных клубков при достаточно высоком молекулярном весе полимеров. С уменьшением молекулярного веса полимера, достигаемым введением передатчика цепи, увеличение асимметрии происходит в меньшей степени (см. табл. 1). Для молекулярных весов меньших $3 \cdot 10^5$ в пределах ошибки асимметрия рассеяния вообще не проявляется ($\Delta \approx 1$).

Из табл. 1 видно, что глубина превращения в исследуемых системах, при которой интенсивность и асимметрия рассеяния достигают максимума, зависит от молекулярного веса полимера, коррелируя с величиной, обратной характеристической вязкости образующегося ПММА. На участке II рис. 2 с ростом глубины превращения происходит нелинейное уменьшение интенсивности рассеянного света. Этот эффект, по-видимому, обусловлен структурообразованием макромолекул, приводящим к уменьшению флуктуации концентрации в исследуемой системе, поскольку изменение концентрации второго компонента (мономера) в данной области конверсии незначительно. Аналогичное падение R_{90} было обнаружено в ряде работ (⁸⁻¹⁰) при исследовании светорассеяния концентрированных растворов полимеров, а также при изучении полимеризации ММА, проведенном ранее (¹¹).

Из приведенных данных следует, что структурообразование в растворе ПММА в ММА обнаруживается, когда весь объем раствора оказывается заполненным перекрывающимися макромолекулярными клубками (после чего раствор нельзя считать разбавленным). Одновременно с падением R_{90} с ростом конверсии в области II на кривой 2 рис. 2, наблюдается умень-

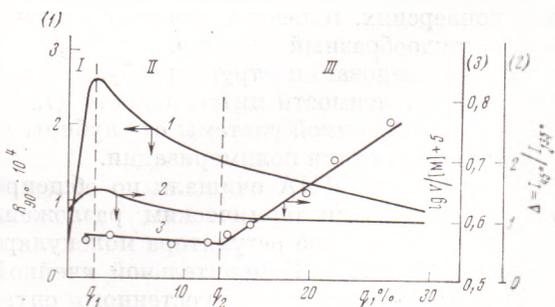


Рис. 2. Изменение интенсивности (R_{90}) (1), асимметрии (2) рассеяния света и приведенной скорости полимеризации (3) от глубины превращения при радикальной полимеризации ММА. $[\text{ПЛ}] = 5 \cdot 10^{-3}$ мол/л

шение асимметрии рассеянного света от значений 1,4—1,2 при $q=q_1$ до значений $\Delta \approx 1-1,1$ в конце области. Падение асимметрии рассеяния указывает на то, что в ходе структурообразования в системе происходит появление и последовательное увеличение доли рассеивающих центров, расположенных на расстояниях меньших $\lambda/20$. Это может быть связано с возникновением областей с существенно более компактной упаковкой звеньев макромолекул, чем в гауссовом клубке. К выводу о малых размерах рассеивающих центров в этой области концентрации полимера приводят также данные исследований деполяризации рассеянного света в ходе полимеризации ММА (¹²). Обращает на себя внимание тот факт, что структурообразование на этом этапе практически не влияет на кинетические параметры полимеризации ММА.

При дальнейшем увеличении q скорость изменения R_{90} с конверсией снижается и при некоторой глубине превращения (q_2) наблюдается переход от нелинейного к линейному падению рассеяния при постоянном значении $\Delta \approx 1$ (практическое отсутствие асимметрии). Естественно предположить, что такой ход зависимости ($R_{90}=f(q)$) при отсутствии асимметрии рассеяния обусловлен завершением формирования структурных элементов, ответственных за рассеяние света системой и дальнейшим постепенным переходом от двухкомпонентной (полимер — мономер) к одноконпонентной (полимер) системе.

Важно отметить, что область перехода от нелинейного к линейному участку кривой $R_{90}=f(q)$ совпадает в пределах точности эксперимента с началом автоускорения q_a при полимеризации, определенным по излому на кривой $\lg V/[M]=f(q)$ (⁴). Кинетической причиной автоускорения (гель-эффекта) при радикальной полимеризации, как известно, является резкое падение константы гибели макрорадикалов вследствие появления дополнительных диффузионных затруднений. Поэтому совпадение величин q_2 и q_a , по-видимому, указывает на то, что структурообразование, начавшееся уже при относительно невысоком содержании полимера (область II), приводит при $q=q_2$ к образованию пространственной структурной сетки, охватывающей достаточно протяженный объем образца. В пользу образования пространственной структурной сетки при q_a говорят также реологические измерения, проведенные при полимеризации ММА (⁴).

С уменьшением молекулярного веса образующегося полимера область перехода от нелинейного к линейному падению $R_{90}=f(q)$ и величины q_a закономерно сдвигаются в сторону больших конверсий и сам переход оказывается более «размытым» (см. рис. 1). Таким образом структурообразование в системе ПММА — ММА существенно зависит от молекулярного веса образующегося полимера на всех рассмотренных стадиях этого процесса.

Механизм структурообразования в ходе полимеризации можно связать с гипотетическими представлениями о надмолекулярной организации аморфных полимеров, развитыми в работе (²). Согласно предложенной модели аморфные полимеры построены из фибрилл со складчатыми участками макромолекул (доменами), соединенными проходными цепями. При постепенном переходе от разбавленного раствора полимера к твердому полимерному телу следует ожидать последовательное возникновение и развитие всех морфологических форм надмолекулярной структуры полимера. Естественно отождествить плотно упакованные структурные элементы, возникающие в системе полимер — мономер при $q > q_1$ (область II, рис. 2), со складчатыми доменами. Образование доменов, которое топологически, по-видимому, весьма сходно с возникновением зародышей кристаллизации полимера, сопровождается уменьшением размеров рассеивающих областей в растворе, что и приводит к падению интенсивности рассеянного света, а относительно компактная упаковка рассеивающих элементов в доменах размером 30—100 Å (²) обуславливает уменьшение

асимметрии рассеяния. Поскольку на этой стадии структурообразования, область $q < q_2$, не наблюдается заметного изменения константы скорости обрыва цепей k_0 , надо допускать, что домены в стадии своего образования и накопления носят флуктуационный характер и их среднее время жизни меньше среднего времени жизни макрорадикала. С ростом глубины превращения число доменов увеличивается и при некоторой критической концентрации полимера ($q_2 = q_a$) возникает пространственная структурная сетка, узлами которой служат домены, соединенные проходными цепями.

Таблица 1

Кинетические параметры радикальной полимеризации MMA, 60° С

[ПЛ], мол/л	[ЛМК], мол/л	M_n^*	q_1 , %	$1/[\eta]^{**}$, %	q_2 , %	g_a , %
$1 \cdot 10^{-3}$	—	$9,18 \cdot 10^5$	1,13	0,61	11,6	12
$5 \cdot 10^{-3}$	—	$4,95 \cdot 10^5$	1,8	0,87	12	13
$1,5 \cdot 10^{-2}$	—	$2,64 \cdot 10^5$	2,3	1,1	13	13,3
$5 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$1,82 \cdot 10^5$	2,8	1,8	21,6	21,5
$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$9,68 \cdot 10^4$	4,8	2,58	28	30
$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-1}$	$1,77 \cdot 10^3$	20	25	40	42

* Рассчитано из характеристической вязкости ПММА, измеренной в растворе бензола при 30° (?).

** Для ПММА, полученного при полимеризации в системе данного состава при q_1 , измеренного при 60°.

Время жизни домена в пространственной структурной сетке оказывается много больше. Поэтому в системе становится возможным захват макрорадикалов структурной сеткой, т. е. подстраивание их к долгоживущим доменам, что и сопровождается резким уменьшением константы их диффузии, т. е. резким падением величины k_0 и нарастанием общей скорости полимеризации (гель-эффект). Топологически полимеризация в этой области конверсий, по-видимому, весьма сходна с кристаллизацией низкомолекулярного вещества.

Таким образом, исследование рассеяния света в ходе радикальной полимеризации метилметакрилата позволило непосредственно наблюдать возникновение и развитие надмолекулярной структуры образующегося полимера и связать этот процесс с кинетическими особенностями полимеризации.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
21 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, М., 1967. ² С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., т. 14, 1154 (1973). ³ С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965. ⁴ О. А. Эдельштейн, Б. Р. Смирнов и др., Сборн. Химия и неопредельные соединения, 1971. ⁵ Г. П. Гладышев, К. М. Гибов, Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования, Алма-Ата, 1968. ⁶ А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов, Л. Т. Абрамова, ЖФХ, т. 41, 179 (1967). ⁷ M. G. Fox, J. V. Kinsinger et al., Polymer, v. 3, 72 (1962). ⁸ P. Debye, A. M. Buche, J. Chem. Phys., v. 18, 1423 (1950). ⁹ A. A. Tager, V. M. Andreeva, J. Polymer Sci., v. C16, 1145 (1967). ¹⁰ A. A. Tager, A. A. Анисеева и др., Высокомолек. соед., т. 10, 1661 (1968). ¹¹ A. Gerwenka, P. Kratochvil, Coll. Czechoslov. Commun., v. 9, 2568 (1969). ¹² Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, ЖЭТФ, т. 18, 126 (1948).