

С. И. КУЧАНОВ, Е. С. ПОВОЛОЦКАЯ

К ТЕОРИИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА «ЖИВЫХ» ЦЕПЯХ

(Представлено академиком Б. А. Долгопловым 18 XII 1975)

При фотоинициированной полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии ортофосфорной кислоты был экспериментально обнаружен ряд интересных данных ⁽¹⁾, указывающих на резкое отличие этого процесса, протекающего в гомогенных условиях по цепному свободнорадикальному механизму, от обычных жидкофазных радикальных процессов полимеризации. Одним из существенных фактов, отличающих данную систему, является то, что процесс полимеризации не прекращается при прекращении инициирования. В системе остаются долгоживущие радикалы, которые ведут процесс постполимеризации по механизму «живых» цепей. В рамках классической схемы обычной гомогенной радикальной полимеризации этот и некоторые другие эффекты не находят объяснения. В настоящей работе показано, что они могут быть объяснены, если при расчете кинетики процесса учесть зависимость константы скорости обрыва от длины реагирующих радикалов. Кроме того, в работе детально исследовано влияние характера этой зависимости на скорость процесса и молекулярновесовое распределение его продуктов.

В настоящее время имеется ряд экспериментальных данных, свидетельствующих о зависимости константы скорости реакции обрыва цепи от ее длины ⁽²⁾. Одной из причин этой зависимости является то, что данная реакция подчиняется закономерностям диффузионной кинетики.

Когда реакция обрыва цепи протекает в диффузионной области, константа ее скорости пропорциональна коэффициенту взаимной диффузии взаимодействующих радикалов. Последний равен сумме коэффициентов самодиффузии D_i и D_j этих радикалов, независимо от того трансляционная или сегментальная диффузия лимитирует реакцию обрыва цепи. Учитывая зависимость D_i от длины цепи l , константу скорости реакции обрыва цепи при взаимодействии двух полимерных радикалов можно записать в общем виде:

$$k_o(l, l') = \frac{k_o^0}{2} \{f(l) + f(l')\}. \quad (1)$$

В ряде работ ⁽³⁻⁶⁾ предложены несколько моделей диффузионного механизма реакции обрыва цепи, с помощью которых было проведено исследование кинетики процесса полимеризации в стационарном периоде. Однако наиболее полное объяснение экспериментальных данных ⁽¹⁾ может быть получено лишь при рассмотрении нестационарной кинетики процесса и влияния реакции передачи цепи на полимеризацию. Общий анализ задачи показал, что в рамках моделей, предложенных авторами работ ⁽³⁻⁶⁾, невозможно объяснить существование «живых» цепей при постэффекте. Последние будут оставаться в системе только в случае, когда при $l \rightarrow \infty$ $f(l)$ уменьшается быстрее, чем $1/l$. Для выяснения влияния зависимости константы обрыва от длины цепи на кинетику процесса нами были рассмотрены три модели:

$$\text{а) } f(l) = \begin{cases} 1 & l < L \\ 0 & l > L \end{cases}; \quad \text{б) } f(l) = e^{-l/L}; \quad \text{в) } f(l) = \frac{1}{1 + (l/L)^2}. \quad (2)$$

Во всех этих моделях существует характерная длина L , начиная с которой подвижность радикала, описываемая функцией $f(l)$, начинает заметно уменьшаться, причем для каждой модели с разной скоростью.

Впервые предположение о существовании такого характерного значения L было высказано Праведниковым ⁽¹⁾ для качественного объяснения гель-эффекта при радикальной полимеризации. Согласно его представлениям, в случае, когда средняя степень полимеризации $\bar{l}$ мала по сравнению с L , процесс может быть описан обычными уравнениями классической кинетики. Если же $\bar{l}$ становится сравнимой с L в ходе полимеризации, то необходимо в этих уравнениях учитывать зависимость константы скорости обрыва от длины цепи, что позволяет объяснить гель-эффект. Эти качественные представления подтвердились нашими расчетами.

Кинетические уравнения, описывающие изменение во времени распределения радикалов $R(l)$ и молекул полимера $P(l)$ по даннам, имеют вид:

$$\frac{\partial R}{\partial t} + k_p M \frac{\partial R}{\partial l} = \left(I + k_s S \int_0^{\infty} R dl \right) \delta(l) - \int_0^{\infty} k_o(l, l') R(l) R(l') dl' - k_s S R, \quad (3)$$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \int_0^l k_{op}(l', l-l') R(l') R(l-l') dl' + \int_0^{\infty} k_{od}(l, l') R(l) R(l') dl', \quad (4)$$

где I , M , S — соответственно скорость иницирования, концентрации мономера и передатчика цепи, а k_p , k_s , k_{op} , k_{od} — константы скоростей реакций роста, передачи и обрыва цепи при рекомбинации и при диспропорционировании. Зависимость k_{op} и k_{od} от длины цепей взаимодействующих радикалов l и l' определяется формулой (1), в которой вместо k_o^0 будут стоять k_{op}^0 или k_{od}^0 , причем $k_o^0 = k_{op}^0 + k_{od}^0$.

Так как средняя длина цепи $\bar{l}$ велика, то величина l в уравнениях (3), (4) считается непрерывной и учитывается возникновение радикалов в системе членом с дельта-функцией Дирака $\delta(l)$. Зависимость (1) k_o от l и l' приводит интегро-дифференциальное уравнение (3) к виду, не имеющему аналитического решения, и поэтому оно было решено численными методами на ЭЦВМ. Для решения уравнений (3), (4) и анализа полученных результатов его удобно представить в следующем безразмерном виде:

$$\frac{\partial z_1}{\partial \tau} + \frac{\partial z_1}{\partial \xi} = (1 + \beta x) \delta(\xi) - \left\{ f\left(\frac{\xi}{\alpha L}\right) x + y + 2\beta \right\} z_1; \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial z_2}{\partial \tau} = & \frac{\lambda}{2} \int_0^{\infty} \left\{ f\left(\frac{\xi}{\alpha L}\right) + f\left(\frac{\xi'}{\alpha L}\right) \right\} z_1(\xi) z_1(\xi') d\xi' + \\ & + \frac{1-\lambda}{2} \int_0^{\xi} \left\{ f\left(\frac{\xi'}{\alpha L}\right) + f\left(\frac{\xi-\xi'}{\alpha L}\right) \right\} z_1(\xi') z_1(\xi-\xi') d\xi'; \end{aligned} \quad (6)$$

$$z_1 = \frac{R(l)}{\alpha R_M}, \quad z_2 = \frac{P(l)}{\alpha R_M}, \quad x = \frac{R_{II}}{R_M} = \int_0^{\infty} z_1 d\xi,$$

$$y = \left(\int_0^{\infty} f(l) R(l) dl \right) / R_M = \int_0^{\infty} f\left(\frac{\xi}{\alpha L}\right) z_1 d\xi, \quad \xi = \alpha l, \quad \tau = k_o^0 R_M t, \quad \alpha = \frac{k_o^0 R_M}{k_p M}$$

$$\beta = k_s S / k_o^0 R_M, \quad R_M = \sqrt{I / k_o^0}, \quad \lambda = k_{od}^0 / k_o^0.$$

При расчетах значение λ принималось равным 0,5.

Решение уравнений (5), (6) показывает, что при непрерывном иницировании через определенное время τ^* (зависящее от параметров αL и β) в системе устанавливается стационарная скорость полимеризации, которую мы будем характеризовать пропорциональной ей величиной x^* . При увеличении параметра αL x^* уменьшается и в пределе стремится к единице для всех трех моделей (2). В этом предельном случае $\alpha L \gg 1$ (что эквивалентно $\bar{l}=1/\alpha \ll L$) скорость полимеризации и молекулярный вес определяются по классическим формулам, в которых константа обрыва равна k_0^0 . Полученная из решения уравнений (5), (6) зависимость x^* от αL позволяет объяснить возрастание стационарной скорости полимеризации при увеличении содержания кислоты в системе (1). Фосфорная кислота образует достаточно прочные комплексы со звеньями макромолекул, что вызывает уменьшение поступательной и сегментальной подвижности. Рост соотношения $[H_3PO_4]/[MMA]$ приводит к тому, что макромолекулы ПММА становятся более жесткими, т. е. снижается скорость диффузии как макромолекул, так и их активных центров в полимерном клубке. Это вызывает уменьшение величин k_0^0 и L и, соответственно, параметра αL , в результате чего возрастает x^* , т. е. стационарная скорость.

Расчет м.в.р. по уравнениям (5), (6) показывает наличие длинного высокомолекулярного «хвоста» у этого распределения. Характерно то, что после выхода скорости полимеризации при непрерывном иницировании на стационарное значение, определяемое x^* в момент времени $\tau = \tau^* \approx 4$, молекулярные веса все еще продолжают расти до некоторого момента $\tau^{**} \approx 25$ (рис. 1). Указанный факт полностью согласуется с экспериментальными данными, приведенными в работе (1). Расчеты показали, что при возрастании параметра αL происходит сближение τ^* и τ^{**} и в пределе $\alpha L \rightarrow \infty$ моменты выхода скорости τ^* и молекулярного веса τ^{**} на стационарное значение совпадают. Согласно расчетам по уравнениям (5), (6), в ходе полимеризации возрастает неоднородность м.в.р., т. е. увеличиваются значения $K = P_w/P_n$ и $K' = P_z/P_w$.

Расчет постэффекта показал, что для всех трех моделей (2) скорость постполимеризации выходит на некоторое, отличное от нуля, предельное значение, характеризуемое величиной $x_{\text{пост}}$. Как видно из рис. 2, относительная скорость постполимеризации $X = x_{\text{пост}}/x^*$ падает с ростом αL для всех моделей и при $\alpha L \rightarrow \infty$ стремится к нулю. Это объясняет экспериментально наблюдаемое (1) возрастание X при увеличении соотношения кислота/мономер в системе, приводящее к уменьшению параметра αL .

Согласно расчетам, после установления постоянной скорости постполимеризации, молекулярный вес полимера линейно возрастает со временем, при этом значения K и K' почти не меняются. Эти результаты полностью согласуются с экспериментальными данными, полученными в работе (1).

Для теоретического исследования влияния передатчика цепи на кинетику полимеризации в рамках моделей (2) нами были найдены решения уравнений (5), (6) при различных значениях параметра β , пропорционального концентрации передатчика. Увеличение этой концентрации приводит, начиная с некоторого значения β , зависящего от αL , к падению x^* , т. е. стационарной скорости полимеризации. При достаточно больших концентрациях передатчика ($\beta \gg 1$) величина x^* слабо отличается от единицы даже при малых αL , хотя в отсутствие передатчика она может принимать большие значения. Тем самым в рамках предложенных моделей может быть объяснен известный факт (2) подавления гель-эффекта при радикальной полимеризации в присутствии передатчика цепи.

Согласно расчетам, после прекращения иницирования скорость полимеризации в присутствии передатчика падает, причем вначале резко, а потом с тем меньшей скоростью, чем меньше параметр β . Из рис. 3 видно, что, начиная с некоторого момента времени, кинетическая кривая убывает так слабо, что можно приближенно считать скорость постполимеризации постоянной. Экспериментальные данные, приведенные в работе (1),

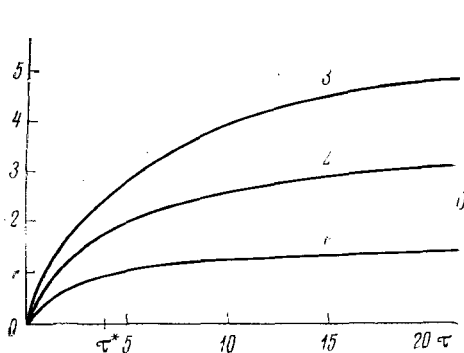


Рис 1

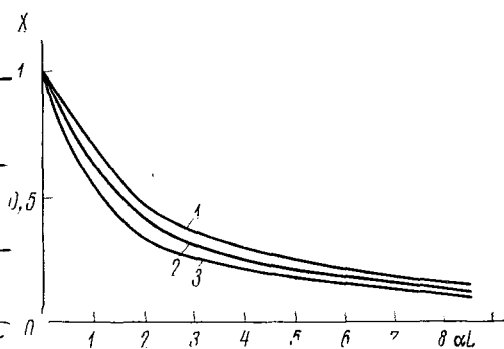


Рис 2

Рис. 1. Зависимость молекулярного веса (αP) от времени, рассчитанная для модели (в) при $\gamma=2$, 1, 2, 3 — среднечисловая P_N , средневесовая P_W , z — средняя P_z степени полимеризации; τ^* — момент установления стационарной скорости полимеризации для $\alpha L=1$

Рис. 2. Изменение относительной скорости полимеризации при поствоздействии от параметра αL для разных моделей (2): 1 — а, 2 — б, 3 — в при $\gamma=2$

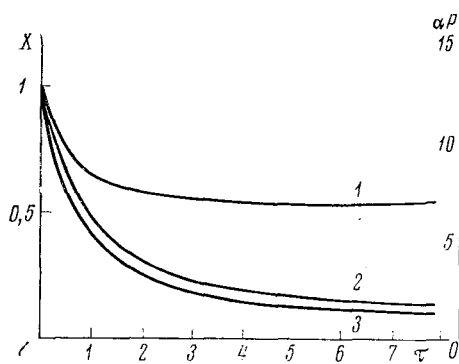


Рис 3

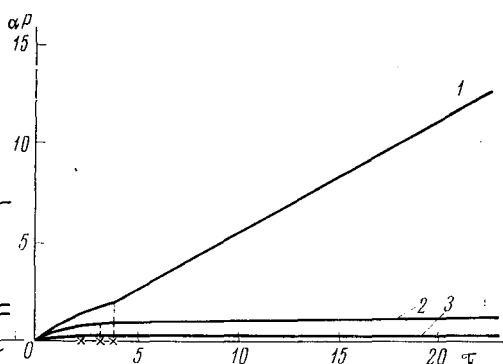


Рис 4

Рис. 3. Зависимость относительной скорости постполимеризации X в присутствии передатчика цепи, рассчитанная по модели (в) при $\gamma=2$, $\alpha L=1$. 1 — $\beta=0$, 2 — $\beta=1$, 3 — $\beta=5$

Рис. 4. Зависимость P_W от времени при поствоздействии в присутствии передатчика цепи, рассчитанная по модели (в) при $\gamma=2$, $\alpha L=1$. 1 — $\beta=0$, 2 — $\beta=1$, 3 — $\beta=5$; X — соответствует моменту прекращения иницирования

показывают, что $V_{\text{пост}} \sim x_{\text{пост}}$ и молекулярный вес падают с ростом концентрации передатчика, в то время как стационарная скорость $V_{\text{свет}} \sim x^*$ практически от нее не зависит. Расчеты по уравнениям (5), (6) показали, что существует определенная область изменения параметра β , где теория приводит к аналогичным зависимостям. Рис. 4 иллюстрирует вытекающее из теории резкое падение молекулярного веса при добавлении передатчика цепи.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность В. А. Кабанову и В. П. Зубову за полезное обсуждение результатов данной работы.

Поступило
23 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. С. Гарина, Е. Г. Лагуткина и др., Высокомолек. соед., т. Б14, 563 (1972); Е. С. Гарина, Т. М. Кузнецова и др., ДАН, т. 209, № 2, 380 (1973).
- ² Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Радиальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974.
- ³ S. W. Benson, A. M. North, J. Am. Chem. Soc., v. 84, 935 (1962).
- ⁴ К. Ито, J. Polym. Sci., A2, v. 7, 241 (1969).
- ⁵ К. Ито, J. Polym. Sci., Chem. Ed., v. 13, 401 (1975).
- ⁶ С. В. Козлов, А. А. Овчинников, Н. С. Ениколопан, Высокомолек. соед., т. А12, 987 (1971).
- ⁷ А. Н. Праведников, ДАН, т. 108, 495 (1956).