

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2002, том 44, № 1, с. 5–9

СИНТЕЗ
И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:542.952

КРИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ ПРИ ТРЕХМЕРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ЭФФЕКТОМ ЗАМЕЩЕНИЯ¹

© 2002 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 23.04.2001 г.

Принята в печать 03.07.2001 г.

Найдены соотношения, устанавливающие связь между величиной критической конверсии гелеобразования α_c и условиями трехмерной полимеризации с эффектом замещения, т.е. при разнице в реакционной способности функциональных групп мономера (олигомера) и полимера (“подвешенных” функциональных групп). Показано, что в случае высокого значения средневзвешенной функциональности исходной мономерной (олигомерной) смеси реакции передачи и обрыва цепи не сказываются на величине α_c . Проведено сопоставление расчетных величин α_c с данными эксперимента. Установлено, что в случае сополимеризации стирола с дивинилбисфенолом, протекающей в режиме “живых” цепей, эффект замещения приводит к трехкратному уменьшению реакционной способности функциональных групп. Полученный результат совпадает с независимой оценкой из кинетических данных. Предлагаемый расчетный аппарат пригоден для количественной оценки эффекта замещения из данных по α_c , если экспериментальное измерение α_c проводится в системах, отвечающих определенным кинетическим критериям.

Обычным для трехмерной радикальной полимеризации является образование на ранних стадиях разбавленного раствора первичных макромолекул в собственном мономере. Следствием полифункциональности исходных молекул мономера (олигомера) является то, что соответствующие звенья цепи несут на себе функциональные группы – “подвешенные” группы (ПГ), дальнейшее превращение которых определяется двумя факторами. С одной стороны, их локальная концентрация вблизи активного конца макрорадикала может быть существенно выше средней по объему концентрации функциональных групп, что приводит к повышенному их расходу с образованием внутрицепных сшивок вместо межцепных. В результате этого возрастает кажущаяся реакционная способность ПГ, а критическая конверсия увеличивается [1].

С другой стороны, экранирование ПГ самой полимерной цепью, особенно при агрегировании последних, ведет к понижению реакционной способности вследствие стерического фактора. Наконец, может иметь место эффект замещения, т.е. изменение реакционной способности двойной связи в зависимости от того, принадлежит ли она молекуле мономера или мономерному звену макромолекулы. Совместное действие всех этих факторов затрудняет выяснение истинной картины механизма образования сшивок при трехмерной радикальной полимеризации.

В работах [2–6] по кинетике трехмерной радикальной полимеризации отдельно наблюдали общую конверсию двойных связей (C_1) и ПГ (C_p). При этом оказалось, что на начальных стадиях реакции, когда C_1 близка к нулю, C_p достигает значений 0.2–0.4. В пересчете на величину относительной реакционной способности ϵ ($\epsilon = k_{p1}/k_{p2}$, где k_{p1} и k_{p2} – константы скорости реакции роста цепи на исходных и “подвешенных” двойных связях) это дает $\epsilon \gg 1$.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-33227а).

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

Таблица 1. Зависимость величины критической конверсии от соотношения констант скорости роста цепи ϵ на “повешенной” и мономерной функциональной группе при “живой” полимеризации*

$Z_2(0)$	$Z_{22}(0)$	$Z_{222}(0)$	α_c			
			$\epsilon = 1$	$\epsilon = 0.5$	$\epsilon = 0.2$	$\epsilon = 0.1$
10	1	3	31.44/4.68	44.80/7.36	71.70/13.56	101.06/21.67
10	5	15	14.12/1.58	19.92/2.56	31.62/4.67	44.75/7.47
10	10	30	9.99/1.01	14.11/1.60	22.23/3.00	31.64/4.68
1	20	114	6.93/0.63	9.98/1.00	13.55/1.85	21.86/2.94
5	20	90	7.07/0.63	9.98/1.00	15.43/1.85	21.86/2.94
10	20	60	7.07/0.63	9.99/1.00	15.66/1.85	21.83/2.94
20	20	0	7.07/0.63	9.99/1.00	15.66/1.85	21.88/2.94

Примечание. В числителе – для значений $k_i/k_p = 1$ моль/л, в знаменателе – для $k_i/k_p = 10^{-4}$ моль/л, $I_0 = 10^{-3}$ моль/л.

* В терминах рецептуры исходной композиции для трехкомпонентной смеси монофункционального (концентрация m_1), бифункционального (m_2) и трехфункционального (m_3) мономеров $Z_2(0) = m_1 + 2m_2 + 3m_3$, $Z_{22}(0) = 2m_2 + 6m_3$, $Z_{222}(0) = 6m_3$ (см. формулы (4)).

В качестве сополимеризационной системы в работах [2–5] использовали смесь стирола с 0.2–2 мол. % дивинилбисфенола, в работе [6] – смесь ММА с 1–2 мол. % диметакрилата этиленгликоля. В обоих случаях нет никаких оснований для предположения о том, что реакционная способность винильных групп может возрасти при их “повешивании” к полимерной цепи. Очевидно, в данном случае определяющим фактором является увеличение локальной концентрации ПГ вблизи активного конца макрорадикала.

Действительно, проведение трехмерной радикальной полимеризации в режиме “живых” цепей [4, 7] показало, что в этом случае $k_{p1}/k_{p2} \sim 3$, т.е. в случае “живой” полимеризации, когда уже в самом начале реакции концентрация макромолекул велика, а сами цепи малы по своей длине и поэтому эффект локального концентрирования ПГ пропадает, наблюдается пониженная реакционная способность ПГ по сравнению с исходным мономером. По-видимому, в указанной системе решающими оказываются стерические ограничения. Вместе с тем очевидно, что эффект замещения будет проявляться при трехмерной радикальной полимеризации диеновых мономеров.

Появление подходов, позволяющих достоверно оценивать изменение реакционной способности полифункциональных мономеров (олигомеров) в ходе трехмерной радикальной полимеризации и данных, свидетельствующих о том, что такое изменение действительно имеет место, послужило стимулом для постановки расчетной задачи, решение которой приведено в настоящей работе. В качестве параметра, реагирующего на изменение реакционной способности, выбрана величина критической конверсии (точка геля), параметр, доступный для оценки простыми экспериментальными методами. При

этом использован подход, развитый нами ранее [8–11], а именно, описание кинетики полимеризации на языке моментов производящей функции, характеризующей распределение макромолекул по размерам, функциональности и числу активных центров.

Учет изменения реакционной способности функциональных групп в рамках предлагаемой схемы расчета означает, что необходимо выделить исходные (мономерные) реагенты из общего числа полимерных цепей и ввести для них свою производящую функцию $Z(\mathbf{q}) = \sum_i q_1 q_2^i m_i$ (m_i – концентрация i -функционального мономера). Так, в случае бифункциональных олигомеров (например, диметакрилатов) $Z(\mathbf{q}) = q_1 q_2^2 m_2$.

Кинетическая схема расхода m_i , выражаемая следующим образом

$$\frac{dm_i}{dt} = -k_{p1} i m_i R$$

(k_{p1} – константа скорости роста на функциональных группах, принадлежащих мономерам), приводит к обыкновенному дифференциальному уравнению в частных производных для производящей функции

$$\frac{\partial Z(\mathbf{q})}{\partial t} = -k_{p1} q_2 \frac{\partial Z(\mathbf{q})}{\partial q_2} R, \quad (1)$$

решение которого методом характеристик дает

$$Z(\mathbf{q}) = \sum_i q_1 (q_2 e^{-k_{p1} \tau})^i m_i(0), \quad (2)$$

где $\tau = \int_0^t R(\xi) d\xi$, $m_i(0)$ – начальная концентрация i -функционального мономера.

Уравнение (2) может быть расписано в виде системы для моментов (как и ранее [8–11], индекс “2” означает дифференцирование по q_2 столько раз, сколько раз он повторяется)

$$\begin{aligned} \frac{dZ}{dt} &= -k_{p1} R Z_2 \\ \frac{dZ_2}{dt} &= -k_{p1} R (Z_2 + Z_{22}) \\ \frac{dZ_{22}}{dt} &= -k_{p1} R (2Z_{22} + Z_{222}) \\ \frac{dZ_{222}}{dt} &= -k_{p1} R (3Z_{222} + Z_{2222}) \end{aligned} \quad (3)$$

и т.д., т.е. получающаяся система является незамкнутой.

Однако необходимо учитывать, что исходная реакционная смесь состоит из мономерных молекул ограниченной функциональности. Это обстоятельство приводит к обрезанию системы уравнений. Действительно, поскольку

$$\begin{aligned} Z_2(\mathbf{q}) &= q_1 \sum_{i=1}^n i q_2^{i-1} m_i \\ Z_{22}(\mathbf{q}) &= q_1 \sum_{i=1}^n i(i-1) q_2^{i-2} m_i \\ Z_{222}(\mathbf{q}) &= q_1 \sum_{i=1}^n i(i-1)(i-2) q_2^{i-3} m_i \end{aligned} \quad (4)$$

и так далее, $Z_{22}(1) = 0$ для линейной полимеризации, $Z_{222}(1) = 0$, если функциональность не больше двух ($n = 2$), $Z_{2222} = 0$, если n не больше трех.

Схема, описывающая процесс радикальной полимеризации, усложняется по сравнению с рассмотренной ранее [8–11].

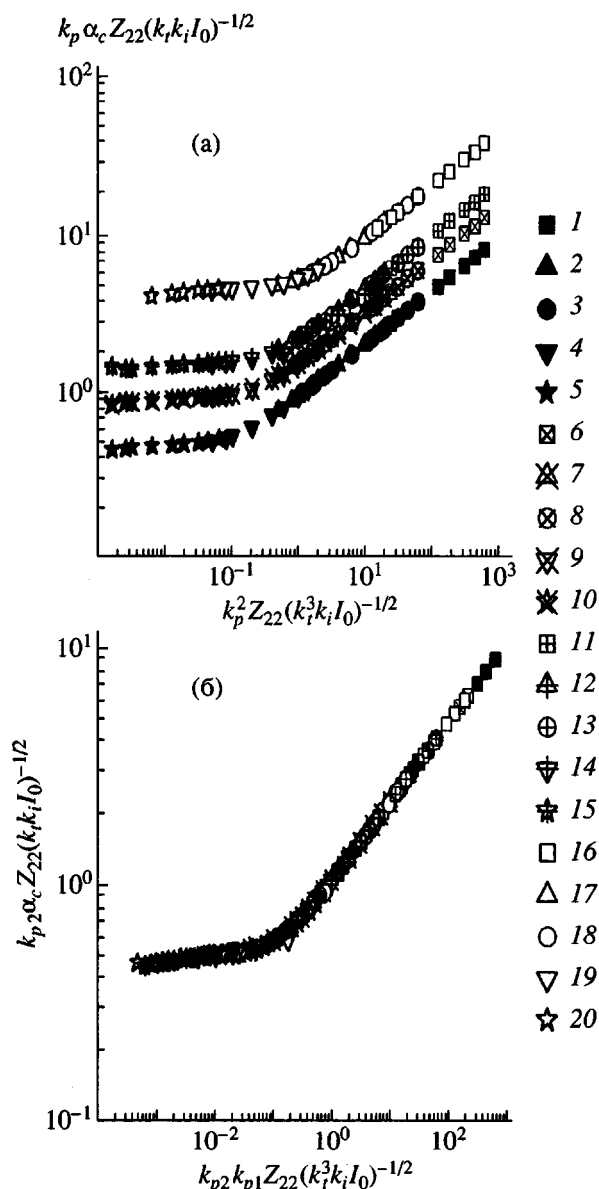
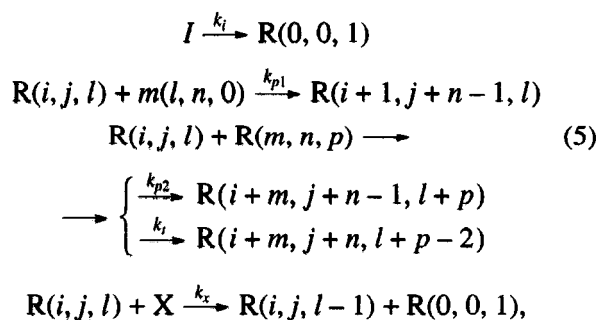


Рис. 1. Зависимость критической конверсии от второго момента распределения исходной мономерной смеси по функциональности $Z_{22}(0)$ без учета (а) и с учетом (б) величины ϵ . $\epsilon = 1.0$ (1–5), 0.5 (6–10), 0.3 (11–15) и 0.1 (16–20); $I_0 = 10^{-4}$ (1, 2, 6, 7, 11, 12, 16, 17) и 10^{-2} моль/л (3–5, 8–10, 13–15, 18–20); $k_i/k_{p1} = 10^{-5}$ моль/л; $k_i/k_{p1} = 10^3$ (1, 6, 11, 16), 10^4 (2, 5, 7, 10, 12, 15, 17, 20) и 10^2 (3, 4, 8, 9, 13, 14, 18, 19).

где k_i , k_{p2} , k_t и k_x – константы скорости иницирования, роста на ПГ, диспропорционирования и передачи цепи.

Соответственно изменяется система дифференциальных уравнений для концентраций макромолекул и моментов производящих функций. При этом меняются и начальные условия: при $t = 0$ $m(1, i, 0) = m_i(0)$, все $R(i, j, l) = 0$.

Таблица 2. Рассчитанные значения относительной константы роста цепи на “подвешенной” группе по данным работы [7]*

$Z_{22}(0)$, моль/л	α_c				$\varepsilon = k_{p2}/k_{p1}$			
	$I_0 = 0.034$, моль/л	$I_0 = 0.0061$, моль/л	$I_0 = 0.0099$, моль/л	$I_0 = 0.023$, моль/л	$I_0 = 0.034$, моль/л	$I_0 = 0.0061$, моль/л	$I_0 = 0.0099$, моль/л	$I_0 = 0.023$, моль/л
0.17	0.91	–	–	–	0.24	–	–	–
0.255	0.81	–	–	–	0.20	–	–	–
0.272	0.66	0.20	0.27	0.42	0.29	0.56	0.50	0.48
0.3536	0.62	–	–	–	0.25	–	–	–
0.5134	0.49	0.162	0.24	0.36	0.27	0.45	0.33	0.34
0.714	0.43	–	–	–	0.26	–	–	–
0.85	0.38	–	–	–	0.28	–	–	–
1.02	0.32	–	–	–	0.32	–	–	–
1.36	0.27	–	–	–	0.34	–	–	–

* I_0 – концентрация аддукта стирольного радикала с нитроксильным, т.е. концентрация “живых” цепей; для двухкомпонентной смеси стирол (m_1) + дивинилбисфенол (m_2), использовавшейся в работе [7], $Z_{22}(0) = 2m_2$ (см. формулы (4)).

Расчеты показывают, что с достаточно высокой степенью точности (табл. 1), во-первых, выполняется полученный ранее [8–10] результат, что величина критической конверсии зависит только от второго момента распределения исходных молекул по функциональности $Z_{22}(0)$, а во-вторых, для “живой” полимеризации оказываются справедливыми формулы (ср. с формулами из работ [8–10])

$$\varepsilon \frac{\alpha_c^2 \Phi_{22}(0)}{I_0} = 1 \quad \text{и} \quad \alpha_c \frac{3\varepsilon^2 \Phi_{22}^2(0)}{k_i I_0} k_{p1} = 1 \quad (6)$$

Здесь $\varepsilon = k_{p2}/k_{p1}$.

Результаты расчета радикальной (с обрывом цепи) полимеризации представлены на рис. 1. Как и в описанных ранее случаях [9–11], в зависимости от соотношения кинетических параметров критическая конверсия определяется различными соотношениями. Если $\frac{k_{p1} Z_{22}}{\sqrt{k_i w_i}} < \frac{k_t}{k_{p2}}$, то выражение для гели-точки имеет вид

$$\alpha_c = \frac{1 \sqrt{k_i w_i}}{2 k_{p2} Z_{22}} \quad (7)$$

В противоположном случае для критической конверсии оказывается справедливым соотношение, описывающее процесс “живой” полимеризации с медленным иницированием.

Отметим, что коэффициент 0.5 в выражении (7) обусловлен тем, что в расчете принимали обрыв диспропорционированием. Для рекомбинации справедливым оказывается коэффициент 0.33 [9–11].

Как было показано выше, наиболее корректной представляется оценка относительной константы роста цепи ε в работе [7]. Данная величина была оценена непосредственно по кинетическим измерениям расхода сомономеров и ПГ, при этом получено $\varepsilon = 0.38$. Проведем ее оценку по формуле (6), полагая, как это заложено в исходных условиях расчетной схемы, константы сополимеризации сомономеров равными. Поскольку “живую” полимеризацию в работе [7] осуществляли, вводя в систему аддукт олигомерного ПС и нитроксила ТЕМПО (2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидиноксил), иницирование можно считать мгновенным. Таким образом,

$$\varepsilon = \frac{I_0}{\alpha_c Z_{22}(0)} \quad (8a)$$

В табл. 2 приведены результаты расчета. Как видно, в результате усреднения по всем 15 значениям, полученным при различных условиях проведения эксперимента, $\varepsilon = 0.35 \pm 0.1$, что практически совпадает с величиной $\varepsilon = 0.38$, полученной из независимых кинетических измерений в работе [7].

Следовательно, использование величины критической конверсии для оценки реакционной способности ПГ возможно, но должно быть основано на формулах, приведенных в данной и опубликованных ранее работах [8–11]. Очевидно, что экспериментальное определение α_c при этом должно проводиться в условиях, исключающих локализацию ПГ вблизи активного конца растущих цепей, т.е. либо в условиях, обеспечивающих режим “живой” полимеризации, либо же при достаточно малых концентрациях полифункционального сомономера [12, 13]. Кроме того, недавно было установлено, что к таким условиям относится также проведение трехмерной радикальной полимеризации в присутствии больших концентраций агентов передачи цепи [14] или ингибиторов [10], уменьшающих среднюю длину цепей до нескольких звеньев (вместо обычных 10^2 – 10^3 звеньев).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979.
2. Soper B., Haward R.N., White E.F.T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1972. V.10. № 14. P. 2545.
3. Holdway J., Haward R.N., Parsons W. // Makromol. Chem. 1978. B. 179. S. 1939.
4. Ide N., Fukuda T. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 15. P. 4268.
5. Mrkvichkova L., Kratochvil P. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. № 9. P. 1675.
6. Landlin D.T., Macosco C.W. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 3. P. 846.
7. Ide N., Fukuda T. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 1. P. 95.
8. Королев Г.В., Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 970.
9. Королев Г.В., Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2106.
10. Королев Г.В., Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // Хим. физика (в печати).
11. Korolev G.V., Irzhak T.F., Irzhak V.I. // Macromol. Symp. V. 171. P. 11.
12. Matsumoto A., Kitaguchi Y. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 25. P. 8336.
13. Matsumoto A., Okuno S., Aota H. // Macromol. Symp. 1995. V. 93. P. 1.
14. Matsumoto A., Mitomi D., Aota H., Ikeda Y. // Polymer. 2000. V. 41. № 4. P. 1321.

Critical Conversion upon Three-Dimensional Polymerization with the Effect of Substitution

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 were established between the critical conversion of gel formation α_c and the conditions of three-dimensional polymerization with the effect of substitution, that is, at different reactivities of functional groups of a monomer (oligomer) and a polymer (pendant functional groups). As was shown, at a high average-weight functionality of an initial monomer (oligomer) mixture, the reactions of chain transfer and chain termination exert no effect on α_c . Comparison between the calculated and experimental values of α_c was performed. In the living copolymerization of styrene with divinyl bisphenol, the effect of substitution is found to provide a threefold decrease in the reactivity of functional groups. This result agrees with an independent estimate as obtained from the kinetic data. This calculation apparatus may be applied for a quantitative calculation of the effect of substitution from the data on α_c when the experimental measurements of α_c are performed for systems corresponding to certain kinetic criteria.