

541.64 : 547.31 : 541.51

ВТОРИЧНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Л. М. Пырков и С. Я. Френкель

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	305
I. Предварительные замечания	305
II. Отдельные виды вторичных реакций	307
III. Методы регистрации и изучения вторичных реакций	329

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы, в результате детального изучения полимеризационных процессов различных типов, установлено, что при этих процессах, наряду с основными реакциями, имеет место ряд дополнительных, вторичных процессов или реакций. Отличительной чертой этих вторичных реакций является участие в них уже сформировавшихся цепей полимера. Естественно поэтому, что при малых степенях конверсии мономера, т. е. в той области, где обычно проводятся исследования кинетики полимеризации и пр., такие реакции практически отсутствуют, и полученный в этих условиях полимер является продуктом только основных или первичных реакций.

Наоборот, при значительных степенях конверсии и, особенно, когда концентрация полимера становится сравнимой с концентрацией мономера, вторичные реакции в полимеризационных системах протекают с значительной вероятностью и накладывают существенный отпечаток на продукт полимеризации.

В настоящем обзоре сделана попытка систематического изложения известных в настоящее время сведений о вторичных реакциях при радикальной полимеризации.

I. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Изучение молекулярно-весовых распределений (МВР) образцов полимеров, полученных при полимеризации в блоке под действием свободных радикалов¹, показывает, что при малых степенях конверсии опыт в согласии с теорией дает унимодальную функцию распределения по молекулярным весам. Наоборот, при степенях конверсии, близких к 100%, опыт зачастую приводит к сложным функциям распределения, имеющим несколько максимумов¹. (При полимеризации диеновых соединений зачастую наблюдаются аномальные высокомолекулярные «хвосты» МВР².)

Теория радикальной полимеризации в блоке, учитывающая только основные реакции инициирования, роста и обрыва цепей, никогда к таким сложным мультимодальным распределениям не приводит. Было высказано предположение¹, что МВР с рядом острых максимумов могут возникнуть благодаря удвоению, утроению и т. д. молекулярных

весов отдельных групп молекул вследствие некоторых вторичных реакций, сопровождающих полимеризацию³. Последующее более внимательное рассмотрение проблемы показало, что вторичные реакции сами по себе еще не могут быть причиной мультимодальности, которая скорее возникает вследствие микрогетерогенности системы на поздних стадиях полимеризации. Однако вне всякой связи с количеством максимумов вторичные реакции могут существенно изменить свойства полимера и поэтому с ними необходимо считаться.

В цитированной работе¹ и ряде последующих работ не было дано достаточно четкого определения вторичных реакций, что могло привести к терминологической путанице. Приводимые ниже соображения показывают, что первичным актом любой вторичной реакции является передача кинетической цепи на полимер⁴. Однако удельный вес этой реакции нарастает со степенью конверсии ψ , а результаты ее коренным образом различаются при больших и малых ψ . Скорость реакции передачи цепи на полимер:

$$r_{tr,p} = k_{tr,p} [P^*] [P], \quad (1)$$

где $k_{tr,p}$ — соответствующая константа скорости, изменениями которой с ψ мы пренебрегаем, $[P^*]$ — стационарная концентрация макрорадикалов, $[P]$ — полная концентрация полимера, образовавшегося к рассматриваемому периоду, пропорциональная ψ . При блочной полимеризации в условиях, когда возможна передача, с реакцией передачи цепи на полимер вначале конкурирует реакция передачи на мономер, но эта конкуренция становится все слабее, ибо с ψ $[m]$ (концентрация мономера) убывает, а $[P]$ растет.

По этой же причине и результаты передачи цепи различны при больших и малых ψ . При малых ψ , когда рост цепи не является диффузионно-контролируемым процессом, активация любого промежуточного звена приводит к прорастанию боковой ветви. Иногда эту реакцию также называют вторичной, что вряд ли целесообразно, ибо рост боковых ветвей протекает по тем же законам, что и рост основных цепочек. Но при больших ψ , когда мономера остается мало, вязкость резко увеличивается, и реакция роста становится диффузионно-контролируемой; активация промежуточных звеньев цепей приводит не только к простому прорастанию боковых ветвей, как в условиях обилия мономера, но и к ряду других процессов. Скорее всего цепь распадается на две^{5,6}, одна из которых будет активна с конца. Эти активные осколки могут далее^{7,8,9}: а) деполимеризоваться по цепному механизму; б) передать активность другой цепи; в) рекомбинировать с другим таким же осколком или первичной «живой» цепью; г) диспропорционировать с другим осколком или первичной цепью; д) начать новый рост за счет мономера, причем, так как $[m]$ мало, процесс (д) вероятнее всего должен идти за счет процесса (а).

При реакции типа (б), сопровождающейся, вероятнее всего, новым распадом, снова возникают два осколка. Следовательно, цепь реакций типа (б) должна вести к увеличению общего числа макромолекул в системе и к уменьшению среднечисленного веса M_n . Поэтому вторичные реакции, начинающиеся с передачи цепи и далее развивающиеся по механизмам (б) или (г), можно объединить в общий класс *реакций деструкции*.

При процессах типа (а) и (д) (которые надо рассматривать совместно) или (в) происходит перетасовка мономерных звеньев или целых осколков между различными макромолекулами. Эти реакции можно объединить под названием *реакций межцепного обмена*.

Вернемся теперь к исходной реакции передачи цепи. При благоприятных условиях активированная с середины цепь может, не успев распасться, рекомбинировать с другой такой же цепью или с цепью активной с конца. Можно также представить себе процесс, при котором две близко расположенные цепи с активными промежуточными звеньями сшиваются короткой перемычкой (две ветви начинают расти навстречу друг другу и рекомбинируют). Вероятность подобных реакций зависит от склонности макрорадикалов к рекомбинации и должна резко возрастать при диеновых полимеризациях, притом в тем большей мере, чем больше цепь содержит 1,2-звеньев. Реакции этого типа, приводящие к образованию разветвленных фракций, микрогелей и гелей, наиболее опасны с практической точки зрения; они образуют третий класс вторичных реакций, который условно можно назвать *реакциями поперечного связывания* (условно, потому что сюда же относятся все рекомбинации активированных промежуточных с концевыми звеньями, приводящие к обычным разветвлениям).

Реакций последнего класса, как и обычные разветвления, приводят к увеличению полидисперсности, проявляющемуся в появлении высокомолекулярного «хвоста» МВР. Однако, как будет показано ниже, нет достаточных оснований полагать, что частные МВР, соответствующие «фракциям» одинаковой степени разветвленности, дадут на весовой кривой распределения разделенные максимумы.

Таким образом, под вторичными реакциями мы будем понимать превращения «мертвых» цепей и макрорадикалов, протекающие на поздних стадиях полимеризации и начинающиеся с активирования промежуточных звеньев вследствие передачи цепи на полимер. Однако эти реакции принципиально отличны от обычных разветвлений, тоже являющихся следствием передачи цепи на полимер. Впрочем, последние реакции все же включены в рассмотрение, ибо при диеновых полимеризациях они могут легко превратиться в реакции поперечного связывания.

В нормальных условиях все вторичные реакции должны протекать одновременно, и наблюдать их в отдельности невозможно. Но в некоторых модельных системах (или комбинациях таких систем) удастся «изолировать» отдельные реакции. Этому и посвящено дальнейшее рассмотрение.

II. ОТДЕЛЬНЫЕ ВИДЫ ВТОРИЧНЫХ РЕАКЦИЙ

а. Деструкция полимерных цепей

В последние годы было показано, что процесс радикальной полимеризации может сопровождаться непосредственным действием радикалов инициатора, полимерных радикалов и пр. на уже сформировавшиеся полимерные цепи. Это обычно приводит к деструкции, т. е. к разрыву —С—С-связей макромолекул.

Процесс разрыва С—С-связей сопровождается обычно в большей или меньшей степени процессом деполимеризации, который, как в настоящее время показано (10, стр. 77—80) 11, 12 также является радикально-инициируемым. Однако даже в модельных системах — растворах полимеров в присутствии инициаторов (которые часто используются для изучения деструкции в присутствии радикалов) — процесс деполимеризации играет весьма малую роль⁹, не говоря уже о «полимеризационных котлах», где этот процесс не может играть существенной роли в силу самого характера протекающего процесса.

Большинство описанных в литературе реакций свободных радикалов относится к тем случаям химических превращений, при которых радикал отрывает атом водорода или галогена от неактивной молекулы (4, стр. 9), т. е. когда имеют место реакции замещения типа:



Если соединение $X-R_2$ представляет собой полимер, то в результате такой реакции возникает макрорадикал R_2 . Возникший макрорадикал, в зависимости от его реакционной способности и свойств окружающей

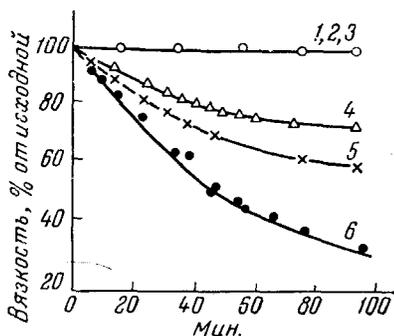
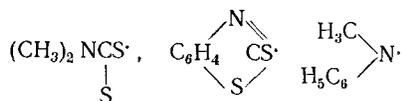


Рис. 1. Деструкция полиизобутилена в этилбензольном растворе в присутствии источников алкильных свободных радикалов при 110° : 1 — без триазена, 2 — трет.-бутилфенилтриазен, 3 — динитрил азоизомасляной кислоты, 4 — пропилфенилтриазен, 5 — этилфенилтриазен, 6 — метилфенилтриазен

среды, может стабилизироваться различными путями, в том числе путем деструкции по ослабленной $C-C$ -связи с образованием неактивного и активного макромолекулярных осколков⁵⁻⁹. Деструкция полимерных цепей под действием свободных радикалов описана рядом авторов. Так, в работе Долгопоска, Тиняковой и Рейх¹³ было показано, что окислительно-восстановительные системы (состоящие из перекисей и гидроперекисей и различных восстановителей), являющиеся источниками свободных радикалов при низких температурах, вызывают в углеводородных средах деструкцию полиизобутилена и других полимеров. Было, в частности, показано, что такие системы в отсутствие кислорода инициируют процесс вулканизации каучуков при низких температурах ($20-50^\circ$), а в присутствии кислорода — процесс деструкции. Факт разрыва диаллильной связи в сложных органических молекулах под влиянием свободных радикалов был установлен Клебанским и Фоминой¹⁴. В ряде других работ Долгопоска и сотрудников¹⁵⁻¹⁸ была изучена деструкция полиизобутилена в растворах под действием ряда алифатических радикалов* (см. рис. 1), радикалов с реакционным центром на атомах серы и азота:



а также радикалов с реакционным центром на атоме кислорода (типа $RO\cdot$ и $RO_2\cdot$). Опыты проводились, как правило, в растворах полиизобутилена в этилбензоле концентрации 3,5 вес. % и при количествах инициаторов — источников свободных радикалов, эквивалентных 0,45 вес. % перекиси бензоила. Влияние кислорода исключалось путем приготовления растворов в атмосфере азота в приборах Шленка, с последующим заполнением из них и отпаиванием ампул-вискозиметров. Последние затем помещали в термостат с температурой $90-130^\circ$ (в зависимости от используемого источника свободных радикалов). Молекулярный вес

* Эти радикалы получались при термическом разложении триазенов: $R-N=N-NH_2 \rightarrow R\cdot + NHC_6H_5$, где $R\cdot$ — алифатический радикал. Получающийся одновременно анильный радикал неактивен.

до и после деструкции определяли вискозиметрически. На рис. 2 показан ход деструкции со временем в случае ряда источников свободных радикалов.

Изучение активности различных типов свободных радикалов показало, что наиболее активны в отношении деструкции радикалы типов

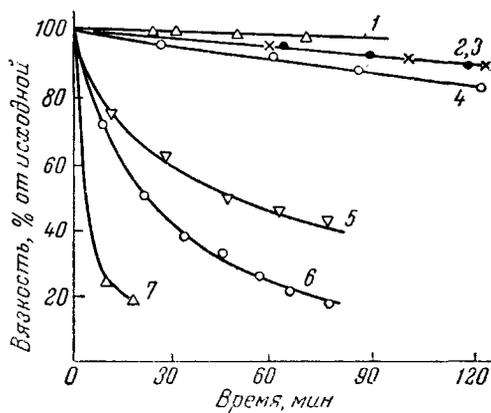
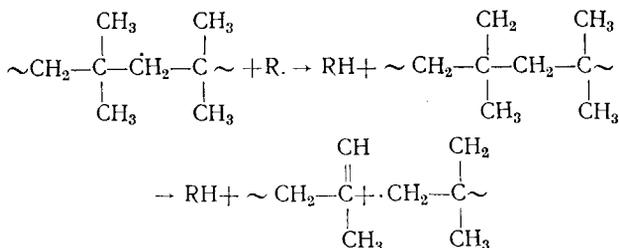
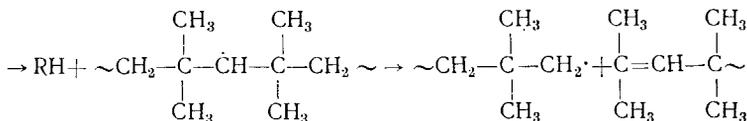


Рис. 2. Деструкция полиизобутилена в этилбензольном растворе в присутствии источников свободных гетерорадикалов¹⁸. 1 — без инициатора, 130°, 2 — меркаптобензотиазолдисульфида, 130°, 3 — диметилдифенилтетразена, 130°, 4 — тетраметилтиурамдисульфида, 130°, 5 — гидроперекиси изопропилбензола + нафтенат Fe³⁺ (10 мол. % к гидроперекиси), 110°, 6 — перекиси бензола, 90°, 7 — гидроперекиси изопропилбензола + нафтенат Co (0,5 мол. % к гидроперекиси), 110°

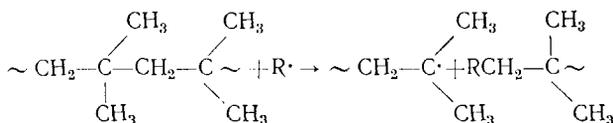
RO· и RO₂·, которые известны как очень активные акцепторы атомов водорода¹⁹. Такие мало активные в отношении отрыва атома водорода радикалы, как (CH₃)₂ĊCN, получающиеся при термическом распаде динитрила азоизомасляной кислоты, и (CH₃)₃C·, получающиеся при распаде трет.-бутилфенилтриазена, не вызывают деструкцию полиизобутилена (см. рис. 1). Таким образом, эффективность того или иного радикала в отношении деструкции определяется во всех случаях его способностью отрывать водородный атом. Отсюда был сделан вывод, что деструкция полиизобутилена идет через ступень отрыва от макромолекулы H-атома с образованием макрорадикала и его последующей стабилизации путем деструкции с разрывом C—C-связи с образованием макрорадикала:



или



Менее вероятно, по мнению авторов, непосредственная атака C—C-связей свободными радикалами:



Такие акты деструкции в принципе возможны, поскольку при них образуются более устойчивые свободные радикалы. Однако при таком механизме реакции затруднено образование переходного комплекса и значительно увеличивается энергия активации процесса (⁴, стр. 99—101). Деструкцию полиизобутилена в присутствии перекиси бензоила изучали также в работе Радо и Шимунковой²⁰. Опыты проводили в конденсированной фазе при 65—95°. Было установлено, что распад перекиси бензоила является цепной реакцией с инициированным распадом второго порядка, т. е. что фенильные радикалы, образующиеся в результате

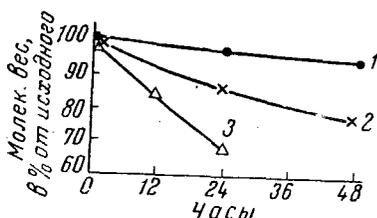


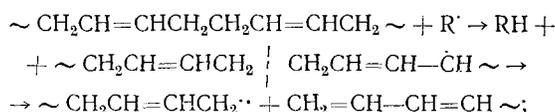
Рис. 3. Деструкция полиизобутилена в присутствии нафтената окисного железа¹⁸: 1 — в отсутствие нафтената Fe^{3+} , 2 — 5 мол. % нафтената к полимеру, 3 — 20 мол. % к полимеру

тем термического распада перекиси, с одной стороны, инициируют дальнейший распад перекиси, с другой, — отрывают Н-атом с образованием полимерных радикалов. Было показано, что реакции переноса активного центра на полимер происходят как за счет взаимодействия с группами $-CH_2-$, так и с группами $-CH_3$, причем, поскольку полимерные радикалы типа $\sim CH_2$ обладают высокой реакционной способностью, они стабилизируются изомеризацией раньше, чем происходит взаимодействие с другими радикалами. В результате происходит показанная выше реакция с образованием нового полимерного радикала — фрагмента — фрагмента — двойной связи. Было показано также, что в основном стабилизация макрорадикалов происходит путем диспропорционирования, которое является основным источником образования двойных связей в процессе деструкции. Рекомбинация в случае макрорадикалов полиизобутилена осложнена из-за стерических затруднений. Этот механизм деструкции подтверждается и опытами по сдвиговой деструкции полиизобутилена в присутствии J_2 ²¹.

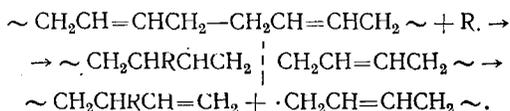
Была установлена прямая связь между реакциями отрыва Н-атома и разрыва связи $-C-C-$ ^{22, 23}, в частности при деструкции полиизобутилена, набухшего в бензоле в присутствии нафтената окисного железа при температуре порядка 100° (см. рис. 3). Здесь сначала идет дегидрирование полимера $Fe^{3+} + RH \rightarrow Fe^{2+} + R^{\cdot} + H^+$, а разрыв связи $-C-C-$ является, по-видимому, вторичным актом. Сам факт протекания реакции дегидрирования полимера указанного типа был установлен на примере системы нафтенат железа — изопрен²³. Было замечено, что при 100° нафтенат окисного железа инициирует процесс гомогенной полимеризации изопрена. Процесс полимеризации сопровождался переходом нафтената окисного железа в нафтенат закисного железа. Аналогичным переходом сопровождался процесс структурирования 2%-ного раствора полиизопрена в бензоле при 150°. Однако, несмотря на все сказанное, по-видимому, возможна и деструкция полиизобутилена свободными радикалами путем атаки непосредственно основной цепи. Так, Томас²⁴ недавно экспериментально показал, что при деструкции полиизобутилена (в конденсированной фазе, 140°) малыми количествами (~1,5 вес. %) перекиси дикумила 94% кумилокси-радикалов связывается с полиизобутиленом. Для других каучуков в аналогичных условиях дезактивация кумилокси-радикалов происходит за счет отрыва Н-атома, что сопровождается структурированием. Томас²⁴, как и мы⁷, не наблюдал заметной деполимеризации полиизобутилена при деструкции.

В работе Бреслера, Долгоплюска, Кроля и одного из авторов⁶ явление деструкции полидиенов под действием свободных радикалов в растворе было изучено более подробно, в широком интервале концентраций. Опыты проводили в атмосфере азота. В качестве источников свободных радикалов использовали метилфенилтриазен и динитрил азоизомаляной кислоты, а также полухлористую серу S_2Cl_2 , вулканизирующее действие которой, по-видимому, имеет радикальный характер²³. Используемые радикалы резко отличались друг от друга по своей активности в реакции отрыва H-атома от органических соединений¹⁶. В качестве объектов изучения были использованы натуральный каучук, содержащий звенья, соединенные только в положении 1,4, синтетический полиизопреновый полимер, содержащий до 90% звеньев 1,4 и полидивиниловый каучук с содержанием до 70% звеньев 1,2. Опыты проводили с бензольными растворами полимеров концентрации 0,3—10 вес.% и инициаторами — источниками первичных свободных радикалов в количестве 5—50% от веса полимера в растворе. Было установлено, что в бензоле все образцы каучука при низких концентрациях растворов (0,3—1%) деструктируются, а при более высоких (3—10%) образуют гель. (Недавно было показано, что подобная же зависимость от концентрации в растворе наблюдается в случае деструкции и сшивки каучуков под действием остатков комплексных металлоорганических катализаторов.) Однако интенсивность реакций в обоих случаях существенно зависит от строения полимера и активности свободных радикалов. Прежде всего следует указать, что такие малоактивные радикалы, как бензильный и аллильный, которые неспособны к взаимодействию с разрывом связи C—H¹⁷, оказались неэффективными в отношении деструкции. Наиболее активный метильный радикал в случае натурального каучука или синтетического полиизопрена вызывает эффект гелеобразования при концентрации 2,7—3% и выше, а при более низких концентрациях вызывает деструкцию. В случае полибутадиена, характеризующегося наличием большого количества винильных групп в цепи, эффект гелеобразования наблюдается уже при концентрации полимера 1—3%. Это обстоятельство находится в соответствии с известной способностью боковых винильных групп легко присоединять свободные радикалы^{25, 26} (в частности, по сравнению с внутренними двойными связями). Малая склонность полибутадиена к деструкции может быть следствием того, что полимерная цепь этого каучука содержит незначительное количество диаллильных звеньев с ослабленной C—C-связью. Сравнительно малореакционно-способный радикал $(CH_3)_2\dot{C}(CN)$ не вызывает эффекта гелеобразования у натурального каучука и полиизопрена даже при очень больших концентрациях полимера (до 10%), но неизменно вызывает деструкцию. Это согласуется с малой способностью внутренних двойных связей полимерной цепи к присоединению свободных радикалов, не обладающих достаточной активностью. В случае полибутадиена, содержащего большое количество боковых винильных групп, этот радикал при концентрациях полимера свыше 3% вызывает образование геля. Высокая реакционная способность внешних двойных связей (винильных групп) к реакции с $(CH_3)_2\dot{C}(CN)$ была непосредственно установлена в ходе исследования продуктов взаимодействия этого радикала с олефинами^{25, 26}. Деструкция натурального каучука и синтетического полиизопрена в присутствии $(CH_3)_2\dot{C}CN$, по-видимому, связана с тем, что реакция сшивки является бимолекулярной и для протекания ее необходима сравнительно большая концентрация полимерных радикалов, которую $(CH_3)_2\dot{C}CN$, явля-

ясь малоактивным, обеспечить не может. С другой стороны, реакция деструкции является в отношении концентрации макрорадикалов мономолекулярной и может протекать. Особый интерес представляет поведение полухлористой серы. При смешивании растворов S_2Cl_2 и натурального и других каучуков (концентрации 1%) имеет место желатинизация раствора. Однако при дальнейшем нагревании гель исчезает, и приведенная вязкость раствора уменьшается в 5—10 раз при соответствующем уменьшении молекулярного веса. Лишь в случае синтетического полиизопрена и полибутадиена при сравнительно больших концентрациях растворов (2—4%) образовавшийся в начале опыта гель не исчезает. Специальными опытами с каучуками, подвергнутыми деструкции⁶, было показано, что зависимость $\langle r^2 \rangle^{1/2} = KM^a$ (где $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ — среднеквадратичный радиус молекул, M — молекулярный вес, K и a — характеристические параметры полимергомологов в данном растворителе) одинакова для деструктированных и исходных полимеров, что свидетельствует о том, что при деструкции не происходит внутримолекулярных сшивок. Взаимодействие свободных радикалов с полидиенами может идти двумя путями²⁷: а) путем отрыва атома водорода, с образованием макрорадикала и его последующим распадом:



б) путем присоединения к двойной связи с ее раскрытием, образованием макрорадикала и его последующей деструкцией²⁴:



Естественно, что при достаточно большой концентрации полимера в растворе процесс рекомбинации макрорадикалов приводит к образованию межмолекулярных сшивок, т. е. к гелеобразованию. При достаточно малой концентрации макрорадикалов такая рекомбинация промежуточными активированными звеньями затруднена и преобладает процесс деструкции.

В работе Тассе и Сметса⁹ изучали деструкцию полиметилметакрилата, полистирола, поливинилацетата и полихлорэтилакрилата в разбавленных бензольных растворах (1%) в присутствии близких количеств перекиси бензоила. Реакции проводили в отсутствие кислорода при 65—100°. Наблюдение за деструкцией осуществляли динамически в отпаянных вискозиметрах Месробьяна—Тобольского и статически — путем определения МВР до и после деструкции при помощи фракционирования и осмотических измерений. Были проведены также специальные измерения с целью установления количества мономера в продукте. Было показано, что при этих условиях поли- α -хлорэтилакрилат, полиметилметакрилат и полистирол подвергаются деструкции (с соответственно уменьшающимися скоростями), в то время как поливинилхлорид и поливинилацетат при этих условиях стабильны. Изучены были влияния концентрации полимера, его степени полимеризации, концентрации инициатора, температуры и химической структуры на скорость деструкции. Если полагать, что деструкция полимерных цепей происходит по закону случая и число разрывов цепи пропорционально числу звеньев, т. е. концентрации полимера, то скорость уменьшения числа связей в момент t будет:

$$\frac{d(L)_t}{dt} = k_a(L)_t \quad (2)$$

(L_t — число связей в момент t). Если рассматривать лишь такие ступени деструкции, когда $\frac{1}{P_t} \ll 1$, где P_t — степень полимеризации в момент t , то⁹

$$\frac{1}{P_t} = \frac{1}{P_{t=0}} + k_a t^* \quad (3)$$

или

$$\frac{1}{M_t} = \frac{1}{M_0} + k_b t. \quad (4)$$

Здесь k_b — константа скорости деструкции, число молей связей, разрываемых в 1 г полимера за 1 мин. Таким образом, эта константа может быть найдена для различных полимеров путем измерения молекулярных весов в ходе деструкции. Экспериментальная проверка полностью подтвердила справедливость зависимостей типа (2) и (3).

На рис. 4 приведен график деструкций фракций полиметилметакрилата. В частности, проведением опытов при различных концентрациях полимеров было показано, что валовая скорость деструкции пропорциональна концентрации, тогда как константа k_b оставалась постоянной в пределах экспериментальных ошибок. Из соотношения (2) следует, что $k_b = \frac{\Delta(1/M)}{\Delta t}$, т. е. после дифференцирования,

$$\frac{dM}{dt} = k_b M^2. \quad (5)$$

Величины k_b , найденные из применения этого соотношения к данным, приведенным на рис. 4, также оказались постоянными в пределах ошибок эксперимента. Это подтверждает, что зависимость деструкции от молекулярного веса действительно дается соотношением типа (5). Изучение зависимости деструкции от концентрации инициатора показало, что

$$k_b = k C_{\text{иниц.}}, \quad (6)$$

где $C_{\text{иниц.}}$ — начальная концентрация внесенной перекиси бензоила, k — коэффициент пропорциональности.

На рис. 5 приведен график температурной зависимости констант скорости деструкции трех исследованных полимеров, полученных в бензольных растворах при концентрации полимеров 0,8% и такой же концентрации перекиси. При 75° величины k_b , найденные при этих условиях, составляют для полиметилметакрилата, полистирола и поли- α -хлорэтилакрилата $2,15 \cdot 10^9$; $1,04 \cdot 10^9$ и $25 \cdot 10^9$ (моль·сек.)⁻¹ соответственно. Из данных, приведенных на рис. 5, согласно уравнению Аррениуса

$$k_b = A e^{-\Delta U/RT} \quad (7)$$

* В общем случае, как показал Симха²⁸,

$$\frac{P_t - 1}{P_t} = \frac{P_0 - 1}{P_0} e^{-k_a t},$$

откуда при условии $\frac{1}{P_t} \ll 1$ после логарифмирования и разложения по степеням $1/P_t$ в первом приближении имеет место (3).

было найдено, что энергия активации процесса деструкции одинакова для всех трех исследованных полимеров и составляет 31—32 ккал, что примерно соответствует энергии активации разложения перекиси бензоила²⁹. Разница в абсолютных значениях величин k_b для различных полимеров объясняется различиями в химическом строении полимеров и относительной стабильностью радикалов, возникающих при деструкции.

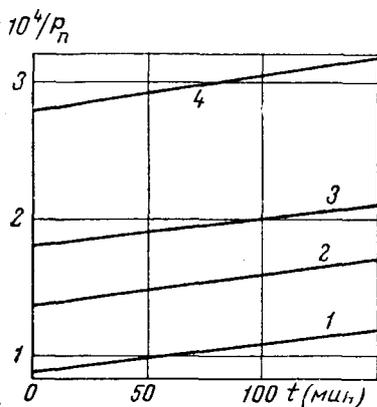


Рис. 4. Деструкция фракций полиметилметакрилата различной степени полимеризации под действием перекиси бензоила при 75°. Концентрация полимера 5 вес.%, концентрация перекиси 1 вес.%⁹ (1 — $P = 11460$; 2 — $P = 7250$; 3 — $P = 5500$; 4 — $P = 3580$)

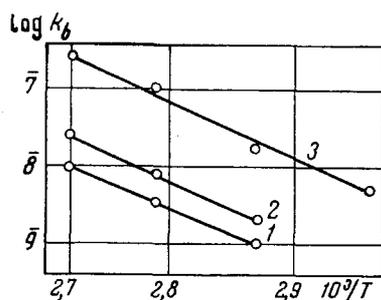
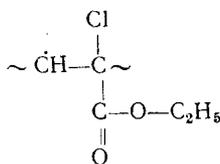


Рис. 5. Температурная зависимость констант скорости деструкции⁹: 1 — полистирол; 2 — полиметилметакрилат, 3 — поли- α -хлоракрилат

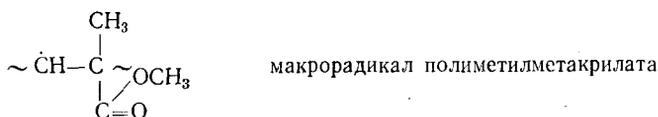
Полагают, что деструкция идет по следующей схеме: 1) $(C_6H_5COO)_2 \xrightarrow{k_i} 2R\cdot$ — иницирование первичных радикалов; 2) $R\cdot + \text{полимер} \xrightarrow{k_t} P_n\cdot$ — перенос активного центра на полимер с образованием микрорадикала;

3) $P_0 \xrightarrow{k_d} P_x + P_y\cdot$ — разрыв скелетной связи C—C; 4) $P_y\cdot \xrightarrow{k_p} P_{y-1} + \text{мономер}$ — деполимеризация с последующей стабилизацией полимерного «осколка» $P_{y-z}\cdot$ различными путями. Ясно, что хотя скорость деструкции определяется всеми стадиями, вискозиметрические данные отражают в основном третью ступень схемы, поскольку именно здесь имеет место резкое падение молекулярного веса. Химическая структура полимеров проявляется: 1) в различных величинах энергии отрыва H-атома от полимерной молекулы на второй стадии; 2) в различной стабильности радикала $P_n\cdot$.

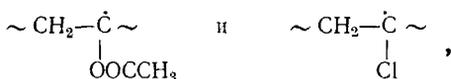
Большая скорость деструкции поли- α -хлорэтилакрилата и полиметилметакрилата связана с наличием в их цепях третичных атомов углерода, что облегчает деструкцию полимерных цепей радикалами^{21, 30}:



макрорадикал поли- α -хлоракрилата



Деструкция полистирола, наоборот, оказывается затрудненной ввиду большой стабильности бензильного радикала $\sim \text{CH}_2 - \overset{\cdot}{\text{C}} \sim$, образующегося на промежуточной ступени деструкции. Отсутствие заметной деструкции в случае поливинилацетата и поливинилхлорида объясняется большой активностью радикалов:



затрудняющей первичные акты отрыва Н-атома. Специальными опытами было показано, что деструкция идет в основном на крупные «осколки»; с течением деструкции наблюдалось резкое падение среднечисленного молекулярного веса (в 4—5 раз за 12 часов деструкции) при отсутствии заметных количеств мономера в продукте. (Среднее число молекул мономера, возникших за счет деполимеризации при одном разрыве цепи на пару «осколков» было порядка 30 единиц, при использовании для опытов полимеров со степенью полимеризации $5 \cdot 10^3 - 3 \cdot 10^4$)*.

Деструкцию полимеров под действием свободных радикалов наблюдали и другие авторы³¹⁻³⁶. Так, на рис. 6 показано смещение МВР в сторону низких молекулярных весов с течением времени деструкции, которое наблюдали Месробян и сотрудники³¹ при изучении деструкции полистирола в толуоле под действием перекиси бензоила. В этой же работе (как и в ряде более ранних работ Тобольского и Месробяна^{32, 36}) было обнаружено, что при достаточно большом времени деструкции и внесении в систему через определенные промежутки времени новых количеств инициатора (взамен распавшегося) наблюдается значительное замедление деструкции. Однако, помещая в аналогичные условия мономер и добавляя к нему соответственные порции инициатора, можно было наблюдать его полимеризацию с последующим ее замедлением в той же области степеней полимеризации, что и при деструкции полимера (см. рис. 7). Аналогичная картина наблюдалась при освещении УФ-светом с $\lambda < 3000 \text{ \AA}$.

Месробян и Тобольский предположили, что в данном случае устанавливается равенство скоростей полимеризации и деполимеризации и что вообще может устанавливаться термодинамическое равновесие между полимером и его мономером. (Недавно Тобольский и Айзенберг рассмотрели общую теорию равновесной полимеризации³⁷.) Результа-

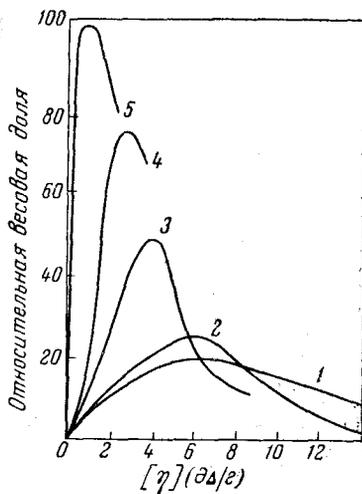


Рис. 6. Распределение по размерам полистирола на различных стадиях деструкции в толуоле при 111°³¹. 1 — исходный, 2 — 21 час., 3 — 54 часа, 4 — 158 часов, 5 — 518 часов

* Заметим, что при чистой деполимеризации (которая возможна, например, при деструкции в вакууме при высоких температурах) средние молекулярные веса и их отношения вообще не должны меняться.

ты, полученные Месробяном и Тобольским, лишь частично совпадают с результатами и выводами Монтомгери и Уинклера^{33, 34}, исследовавшими ту же систему, а также с данными Томпсона³⁵.

Месробян и Тобольский получили полимеризационные и деполимеризационные кривые, стремящиеся к некоторому общему пределу. Монтомгери и Уинклер, а также Томпсон, столь же убедительно показали, что это лишь частный случай.

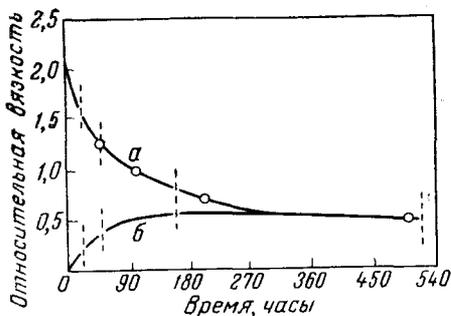


Рис. 7. Полимеризационно-деполимеризационное равновесие полистирол — стирол в толуоле при 111° ^{10, 31}; а — раствор полистирола конц. 16 г/мл, перекись бензоила добавляли в количестве 0,5 г/100 мл через каждые 8 часов; б — раствор стирола конц. 16 г/100 мл, к которому через каждые 8 часов добавляли 0,005 г/100 мл перекиси бензоила. В качестве исходных образцов полистирола использованы фракции с $M_n = (72 \cdot 10^3 \div 3,6 \cdot 10^6)$

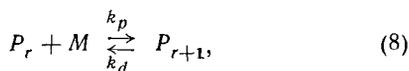
Восбще же полимер непрерывно разрушается, а в случае когда исходят из мономера сначала идет в основном полимеризация, а затем деструкция. Было, в частности, показано, что молекулярный вес продукта деструкции может быть значительно ниже «равновесного» молекулярного веса, найденного Месробяном и Тобольским, и зависит от дозы катализатора или УФ-освещения. Более ясная картина получается при рассмотрении распределений по размерам продуктов деструкции (см. рис. 6) и продуктов полимеризации (см. рис. 8), найденных во времена, отмеченные на рис. 7 вертикальными штрихами, в работе Месробяна и сотрудников³¹. Ход кривых на рис. 6 указывает на непрерывное и интенсивное разрушение полимера. Если, однако, исходить из мономера (см. рис. 8), то полимер, образующийся в начальной стадии полимеризации, имеет сравнительно высокий средний молекулярный вес; в дальнейшем, вследствие уменьшения концентрации мономера, молекулярный вес образующегося полимера падает*.

На рис. 7 видно, что после того, как кривые сходятся, вязкость обоих растворов уменьшается медленно. Проводя более длительные опыты, Монтомгери и Уинклер получили более четкие доказательства этого уменьшения^{33, 34}.

Месробян и сотрудники не придают большого значения этому уменьшению, а Монтомгери и Уинклер³³ и Томпсон³⁵ считают его непосредственным доказательством отсутствия равновесия относительно молекулярных весов. Они полагают, что независимо от того, присутствует ли полимер в начале реакции или он появляется в системе в ходе полимеризации из мономера, непрерывная деструкция полимера происходит до тех пор, пока в системе образуются радикалы. Снижение скорости уменьшения вязкости при большом времени процесса они объясняют просто тем, что в случае более низкомолекулярного полимера для данного уменьшения вязкости требуется разрыв большого числа связей³⁴. Монтомгери и Уинклер специальными измерениями показали,

* В работе³³, где проводилась высокотемпературная деструкция полиметилметакрилата в присутствии мономера (при 264° в замкнутом объеме), было замечено, что вначале шла практически полная полимеризация мономера и только затем наблюдалась деструкция как вновь образовавшегося, так и первоначально внесенного полимера. Из измерений равновесного давления мономера над полиметилметакрилатом в присутствии радикалов Смолл³⁹ рассчитал равновесное содержание мономера в полимере, которое оказалось равным 0,3% при 100° и 2,87% при 160° .

что отношение осмотическое давление — вязкость для полимеров на различных стадиях деструкции остается постоянным, и что низкомолекулярный полимер (с молекулярным весом ниже, чем «равновесный» по терминологии Месробяна — Тобольского) не может быстро агрегировать в более высокомолекулярный, хотя из их данных и не следует, что его вязкость в присутствии деструктирующих агентов с течением времени падает. Грасси (10, стр. 77—80) полагает, что в этом случае даже наблюдается увеличение молекулярного веса полимера, но очень медленное из-за одновременной интенсивной деструкции. Опыт показывает, что при равновесии, изображенном на рис. 7, независимо от того, с какой стороны к нему приближаются, из раствора может быть выделено приблизительно 80% полимера. Состав продукта, оставшегося в растворе, точно не установлен (10, стр. 77—80), однако Тассе и Сметс⁹ показали, что количество именно мономера невелико. Грасси полагает, что основная доля неизвлекаемого осадением продукта — смесь олигомеров¹⁰. Он отмечает, что относительно быстрое достижение состояния, при котором в системе присутствует 80% полимера, и сохранение этой концентрации в течение последующего времени реакции указывает на наличие равновесия между реакцией роста и отрыва мономера от цепи. Это равновесие можно представить схемой:



где k_p и k_d — константы скоростей роста и обрыва цепей соответственно. Это согласуется с данными цитированной выше работы³⁸, так как если при высокой температуре (264°) протекает не только процесс деполимеризации полиметилметакрилата, но и с заметной скоростью идет полимеризация, то в замкнутом объеме должно наблюдаться квазиравновесие, т. е. установление стационарной концентрации мономера, при которой скорость полимеризации равна скорости отщепления мономера от полимера. При таком квазиравновесии в процессах полимеризации — деполимеризации участвует лишь сравнительно небольшая «живая» часть полимера (макрорадикалы или макромолекулы, имеющие двойные связи на концах, способные активироваться при температуре опыта). Поэтому термодинамические соотношения, выводимые для истинных равновесий, в которых участвует вся система в целом, применительно к данному случаю (высокотемпературной деструкции — полимеризации в системе полиметилметакрилат — метилметакрилат) принципиально не могут выполняться³⁸. Таким образом, в системах, где одновременно идут полимеризация и деструкция, в общем случае не устанавливается истинное стационарное состояние относительно молекулярного веса. Что касается систем Тобольского — Месробяна, то, если исходить из мономера, увеличение вязкости связано с полимеризацией, однако предельный молекулярный вес зависит от скорости инициирования и температуры. По мере накопления полимера все большее значение приобретает реакция разрыва макромолекул, которая не будет влиять на отмеченное выше (см. ур-ние 8) равновесие. Если исходить из чистого полимера, то реакция отрыва мономера от цепи (деполиме-

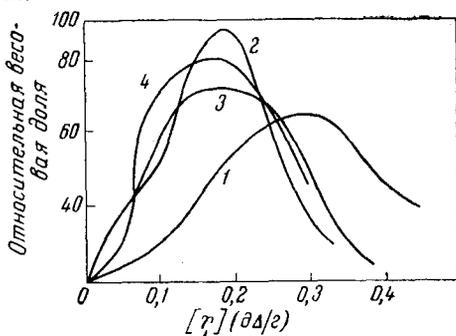


Рис. 8. Распределение по размерам макромолекул при полимеризации стирола в толуоле при 111°³¹. 1 — 21 час, 2 — 54 часа, 3 — 158 часов, 4 — 518 часов

ризация) в сочетании с реакцией разрыва цепей (деструкция) приведет к быстрому снижению молекулярного веса полимера. Однако по достижении равновесия типа (8) изменение молекулярного веса будет определяться только реакцией разрыва цепи. Таким образом, наблюдающееся в конце реакции постепенное уменьшение вязкости заполимеризованного мономера или деполимеризованного полимера является следствием только реакции разрыва (деструкции) макромолекул, не зависящей от процесса, описываемого (8). Слияние полимеризации и деструкции, обнаруженное Месробяном и Тобольским (см. рис. 7), по-видимому, является случайным (10, гл. IV). Предположение Месробяна и Тобольского о существовании некоторого равновесного молекулярного веса полимера нельзя считать правильным, тем более, что не ясен сам процесс, который должен приводить к установлению такого «равновесного» молекулярного веса. Сама возможность прихода к одному и тому же молекулярному весу путем полимеризации мономера или деструкции полимера свидетельствует лишь о достижении некоторого квазистационарного состояния (в отношении молекулярного веса), определяемого конкретными условиями эксперимента. Такое состояние было достигнуто, в частности, при помощи ультразвука⁴⁰ Росси и Бьянчи⁴¹ путем облучения растворов стирола и полистирола в хлороформе γ -лучами Co^{60} . Они установили, что имеется квазистационарный молекулярный вес, которого можно достичь либо полимеризацией стирола в хлороформе, либо деструкцией (также в хлороформе) полистирола с молекулярным весом, более высоким, чем квазистационарный. По их данным, $M_{\text{стац}}$ при интенсивности облучения 60 р/мин. составляет $180 \cdot 10^3$, при интенсивности 37 р/мин. — $300 \cdot 10^3$. Росси и Бьянчи полагают, что в основе этого квазистационарного состояния полимеризации и деструкции лежит равновесие между энергией, которую макромолекула получает от γ -излучения, и энергией, которую она может «удалить», точнее рассеять (путем передачи экситона вдоль цепи или передачи окружающей среде) без разрыва цепи.

В заключение отметим, что выше мы подробно не останавливались на вопросе об окислительной деструкции полимеров^{10-12, 27, 42-47}, который выходит за рамки этой статьи.

б. Межцепной обмен

Прежде всего следует еще раз указать, что межцепной обмен невозможен без предварительной деструкции уже готовых полимерных цепочек свободными радикалами с активированием конца одной из двух образующихся при этом цепочек, что происходит, например, при деструкции по схеме Тассэ и Сметса (см. стр. 314). Возникший макрорадикал может вновь начать свой рост за счет мономера или рекомбинировать с другим таким же (или «нормально» прорастающим) макрорадикалом. Таким образом, независимо от конкретного характера первого акта (т. е. ведущего к деструкции взаимодействия свободного радикала с полимерной цепочкой), межцепной обмен может осуществляться тремя путями: 1) макромолекулярная комбинация (т. е. рекомбинация новообразованных радикалов, относившихся к разным исходным полимерным цепочкам) между собой или с «нормально» растущими радикалами; 2) обмен за счет мономера, т. е. многократные акты деструкции и нового прорастания активированных обрывков цепей; 3) собственно межцепной обмен, имеющий место в том случае, когда деструкция происходит так, как при межцепных реакциях во время поликонденсации^{48, 49}. (Такой обмен может, например, происходить при деструкции

полиизобутилена макрорадикалами путем атаки «сбоку», т. е. непосредственно с разрывом скелетных $—C—C—$ связей. Опубликовано сообщение⁵⁰, что при радиоллизе смеси высокомолекулярного и меченого C^{14} низкомолекулярного полиизобутиленов наблюдалось появление активности у высокомолекулярной фракции, что свидетельствует о межцепном обмене.) Все эти три процесса ведут к перетасовке полимерных сегментов, что, в свою очередь, при очень большом времени полимеризации должно приводить к термодинамически равновесным распределениям по молекулярным весам типа имеющих место при поликонденсационных равновесиях⁴⁸. Следует, однако, указать на существенное отличие условий межцепного обмена при полимеризации и поликонденсации. При поликонденсации система неизбежно содержит некоторое количество воды, кислот, аминов и т. д., т. е. ингредиентов, способных вызвать гидролиз, ацидолиз, аминализ и т. п.; к тому же концы *всех* цепочек активны. Все это в любой момент поликонденсации обеспечивает равновесие процессов конденсации и деструкции. При полимеризации обычно имеется сравнительно малое число деструктирующих агентов (свободных радикалов), которые к тому же с течением времени расходятся. Вследствие этого термодинамически равновесное состояние при полимеризации никогда практически не достигается.

Наконец, на разных стадиях полимеризации вероятность перечисленных обменных реакций неодинакова, а в некоторых системах отдельные реакции вообще могут не происходить. Например, макромолекулярная комбинация в полимеризующихся системах, где обрыв кинетической цепи осуществляется преимущественно за счет диспропорционирования, в значительной мере подавлена. В ходе полимеризации, по мере загущения системы подвижность макрорадикалов в целом падает несравненно быстрее, чем микрорадикалов*, поэтому на поздних стадиях полимеризации, когда она становится диффузионно-управляемой, наиболее вероятным представляется обмен за счет мономера. Учитывая, однако, что подвижность отдельных активных звеньев макрорадикалов гораздо больше их подвижности в целом, нельзя считать в этих условиях полностью исключенными макромолекулярную рекомбинацию и собственно межцепной обмен (если он вообще возможен для молекул данного химического строения). Возможность макромолекулярной рекомбинации до больших степеней конверсии была установлена рядом авторов при изучении механизма реакции обрыва кинетической цепи полистирола (и других полимеров) методом радиоактивной метки. Вообще же при наличии очень больших концентраций полимера и свободных радикалов (в частности, это могут быть радикалы, образующиеся при распаде инициатора) становится вероятной дезактивация последних путем отрыва H-атома от промежуточного звена неактивной молекулы с последующим «сшиванием» таким образом активированных макромолекул за счет рекомбинации (подробно этот процесс рассмотрен ниже).

Процесс межцепного обмена (правда, в неявном виде) изучал ряд авторов. Так, была установлена рекомбинация макрорадикалов ряда полимеров (в частности, полистирола) в процессе радикальной полимеризации^{51, 52}. Учитывая способность того же полистирола подвергаться

* На первый взгляд представляется, что реакции между макрорадикалами в присутствии микрорадикалов (получающихся, например, за счет распада инициатора) чрезвычайно мало вероятны из-за малой подвижности макрорадикалов. Однако следует учесть, что (как это отмечалось при рассмотрении межцепного обмена при поликонденсации) отдельные, в частности активные, звенья макромолекул (будь то концевые группы или звенья с неспаренными электронами) имеют подвижности, близкие к подвижности молекул мономера.

ся деструкции свободными радикалами (изученную в работах Тобольского, Месрбяна и сотрудников, а также Тассе и Сметса, Монтгомери и Уинклера и др.⁵³), ясно, что фактически изучались две стороны одного и того же процесса межцепного обмена. Правда, Тобольский, Месрбян и другие авторы работ по изучению одновременной деструкции (и полимеризации) полистирола говорят лишь об обмене за счет мономера (пользуясь нашей терминологией). Подробно эти работы разобраны выше при рассмотрении деструкции. Протекание деструкции при полимеризации метилметакрилата было отмечено в работе Керна и других⁵⁴. Следует, однако, добавить, что имеются некоторые косвенные указания на то, что в действительности при установлении «стационарного состояния» проявляется не только межцепной обмен за счет мономера, но и обмен путем макромолекулярной комбинации (не исключено также, что, по крайней мере, при деструкции полистирола обмен за счет макромолекулярной комбинации играет основную роль). Косвенные свидетельства об этом из работ по изучению «стационарного состояния» следующие:

1. Если бы в системах полистирол + растворитель + инициатор, изученных этими авторами, шла только деполимеризация того же типа, что в вакууме (т. е. проходящая для данной макромолекулы нацело после ее активирования*), то в таких системах сразу после начала деструкции обнаруживались бы существенные количества мономера (так как вязкость в первые моменты резко падает!), а молекулярный вес с течением времени не менялся бы. В действительности ни того, ни другого не происходит: даже при глубоких степенях деструкции количество мономера остается ничтожным, а молекулярный вес заметно снижается, и МВР смещается в сторону низких молекулярных весов (см. рис. 8).

Эти факты свидетельствуют о том, что деполимеризация (по крайней мере до значительных степеней деструкции полистирола) практически не играет роли, происходят лишь отдельные разрывы скелетных связей в макромолекулах с образованием активных и неактивных осколков. Активные осколки (макрорадикалы) полистирола (как уже отмечалось) весьма стабильны и могут рекомбинировать друг с другом, с нормально растущими радикалами, радикалами инициатора и пр.

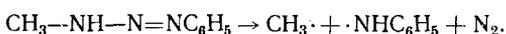
2. Монтгомери и Уинклером³⁴ была изучена эффективность перекиси бензоила (количество разрывов цепи полимера в расчете на одну молекулу внесенной перекиси) при деструкции этим источником радикалов полистирола в различных растворителях. Эта величина равнялась 0,003; 0,001; 0,03 и 0,45 для метилэтилкетона, толуола, этилацетата и четыреххлористого углерода соответственно. Известно далее, что четыреххлористый углерод является весьма эффективным переносчиком кинетической цепи (легко отдает макрорадикалам один из атомов Cl). Поэтому в таком растворителе рекомбинация макрорадикалов гораздо менее вероятна, что, по-видимому, и проявляется в увеличении эффективности перекиси в 450 раз (по сравнению с эффективностью в толуоле, который весьма стабилен в отношении передачи активного центра).

Наконец, Бреслером и авторами⁷ проведено специальное исследование с целью прямого доказательства протекания межцепных реакций при радикальной полимеризации и деструкции. Были проведены опыты

* Реакция отрыва мономера от полимерного радикала имеет энергию активации 18–25 ккал/моль, т. е. эта реакция может протекать с достаточной скоростью уже при 100°.

В действительности для протекания термической деполимеризации необходима температура ~ 200°, что объясняется высокой энергией активации стадии иницирования.

по изучению временного хода деструкции полистирола под действием инициаторов — источников первичных свободных радикалов в растворе при умеренном нагревании (~100°). При этом, учитывая, что реакции типа макромолекулярной рекомбинации могут быть в значительной мере подавлены при больших концентрациях инициаторов, опыты проводились в умеренно концентрированных растворах (2—4 вес. %) полистирола и при концентрациях инициатора ≤ 1% от веса полимера в растворе. Это соответствовало соотношению 1 молекула инициатора на 1 молекулу полимера. Опыты проводили в строго бескислородных условиях* и в инертных растворителях (бензол, толуол). Ход деструкции контролировали вискозиметрически. На рис. 9 показан ход деструкции полистирола в присутствии метилфенилтриазена во времени. На первом этапе, очевидно, происходит интенсивный распад инициатора с образованием свободных радикалов:



Как видно из рис. 9, резкое падение вязкости в начале «копирует» распад инициатора. За время порядка 1 час основная часть инициатора распадается, деструкция цепей приостанавливается, после чего вязкость даже возрастает, по-видимому, вследствие рекомбинации макрорадикалов. Не исключено, конечно, что некоторую роль в описанном изменении вязкости со временем играет процесс деполимеризации. Однако контрольные опыты показывают, что концентрация полимера в растворе до и после деструкции в пределах погрешностей не меняется (что находится в соответствии с данными Тассе и Сметса⁹ и Томаса³⁵).

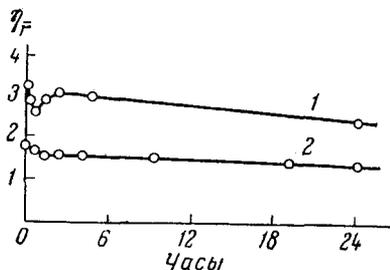
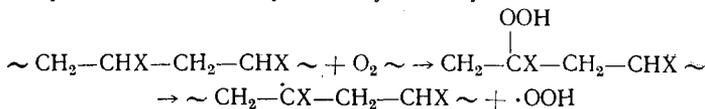
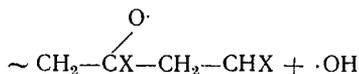


Рис. 9. Деструкция полистирола под действием радикалов CH₃⁷. Концентрация раствора во время деструкции: 1 — 4 г/100 мл, 140°, 2 — 2 г/100 мл, 120°

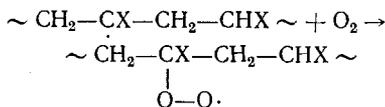
* Роль кислорода в реакциях деструкции в значительной степени зависит от его способности образовывать гидроперекиси в уязвимых местах полимерной молекулы, которыми являются третичный углеродный атом у виниловых полимеров и α-метиленовая группа у полидиенов. Грасси считает, что гидроперекиси распадаются с образованием иницирующих радикалов по одному из следующих путей:



или



Кислород может также изменять течение реакции вследствие своей способности реагировать с радикалами:



Эти кислородсодержащие радикалы имеют гораздо большую тенденцию к реакциям распада, чем радикалы, из которых они образовались. В качестве примера можно назвать индуцированные светом реакции в каучуке: в отсутствие кислорода они приводят к образованию поперечных связей, а в его присутствии — к деструкции. Подробно о роли кислорода см.¹⁰, гл. IV.

Изучение МВР образцов полистирола до и после деструкции показывает, что МВР в обоих случаях имеет рекомбинационный характер, причем расчет числа рекомбинаций из величин среднечисленных молекулярных весов до и после деструкции показывает, что ~50% макромолекул, претерпевших деструкцию, рекомбинируют; это еще одно свидетельство прохождения именно макромолекулярной рекомбинации. Опыты проводили также в отсутствие кислорода и со смешанными растворами полистирола и полиизобутилена, а также полистирола и полиметилметакрилата в толуоле и бензоле, в которых производилось термическое разложение инициаторов. В качестве инициаторов использовали перекись бензоила, метил- и этилфенилтриазен, составлявшие 2—10% от веса полимеров в растворе. В таких системах наблюдалось образование «гибридных» (т. е. типа блок или привитых) полимеров, которые, очевидно, являлись продуктами макромолекулярной рекомбинации различных макро-радикалов — осколков.

в. Перенос кинетической цепи на полимер с последующим ростом боковой цепи

При полимеризации в блоке (а также в растворителях при больших концентрациях мономера) наблюдается возрастание скорости процесса при больших степенях конверсии. Кроме того, при этом наблюдается возрастание молекулярного веса продукта.

Эти явления вызваны возрастанием вязкости среды, приводящей к уменьшению константы скорости реакции обрыва за счет рекомбинации

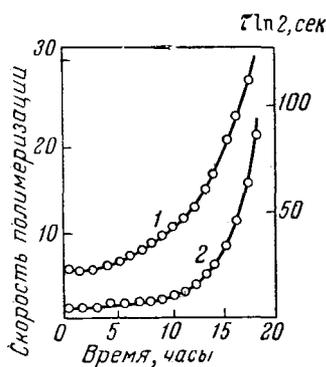
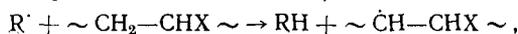


Рис. 10. Зависимость скорости полимеризации (1) и времени жизни полимерных радикалов (2) от времени (глубины) полимеризации⁵⁵

и диспропорционирования, зависящей от скорости диффузии полимерных радикалов друг к другу. Как показал Мийяма⁵⁵, при этом симбатно возрастает и время жизни полимерных радикалов (см. рис. 10). Бреслер, Казбеков и Саминский⁵⁶ на примере фотополимеризации винилацетата и метилакрилата методом электронного парамагнитного резонанса показали, что, начиная с глубин конверсии 50—60%, концентрация макро-радикалов быстро возрастает и к моменту окончания процесса полимеризации достигает концентрации $2 \cdot 10^{-3}$ мол/л у винилацетата и $0,5 \cdot 10^{-3}$ мол/л у метилакрилата⁵⁶.

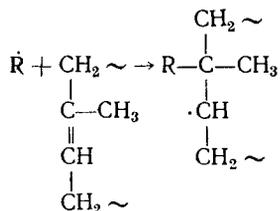
По мере накопления в полимеризационной системе свободных радикалов и возрастания концентрации полимера, при больших глубинах полимеризации, все большее значение приобретают реакции переноса активного центра на молекулы полимера с последующим ростом боковой ветви. Эта реакция, описанная Флори еще в 1937 г., в настоящее время получила широкое применение для синтеза привитых полимеров. При этом возможны два вида образования разветвлений: 1) при виниловой полимеризации эта реакция идет через стадию отрыва атома водорода (или галогена) свободными радикалами:



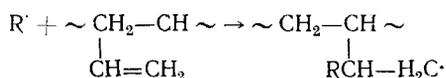
где R' — микро- или макро-радикал; 2) в случае полимеризации диенов — как через отрыв атома водорода*, так и путем присоединения

* Особенно находящегося в α -положении по отношению к двойным связям.

радикалов к двойным связям:



Особенно легко передача кинетической цепи на полимер происходит в случае полимеров типа 1,2-полибутадиена (имеющих «внешние» двойные связи):



Имеются, однако, данные о том, что и для полидиенов интенсивно идет передача цепи на полимер первого типа. Отрыв H-атома наиболее вероятен для 1,4-полидиенов. Во всех этих случаях образуются молекулы с аномально большими молекулярными весами.

Если полагать, что в реальной полимеризационной системе свободные радикалы, образующиеся за счет распада инициатора, не принимают непосредственного участия в реакции переноса активного центра на полимер, то скорость реакции переноса на молекулы полимера $r_{tr,p}$, равная скорости образования боковых ветвей у полимерных молекул, определяется уравнением (1) (см. стр. 306).

Экспериментальная константа $k_{tr,p}$ не всегда является константой определенной реакции, так как полимерная молекула может содержать группы различного строения, реагирующие с полимерными радикалами с различными скоростями. Она представляет собой некоторую эффективную величину. В общем случае первичные радикалы инициатора играют роль не только простых инициаторов полимерных цепей. Об их роли в передаче цепи на полимер свидетельствуют работы по графт-полимеризации (см. ниже).

Абсолютные значения констант передачи цепи через группы, входящие в полимерные молекулы, обычно значительно меньше, чем через соответствующие низкомолекулярные соединения. Это находит свое объяснение в том, что переходы: неактивная молекула \rightarrow радикал связаны с изменением объемной структуры (например, CH_4 — тетраэдр, а CH_3 — имеет плоское строение) и в случае полимеров связаны с перемещением участков макромолекул. Этим же объясняется, по-видимому, и пониженная реакционная способность внутренних двойных связей полидиенов по сравнению с внешними двойными связями. Отсюда не следует, однако, что реакция переноса на полимер очень мало вероятна.

Шульц с сотрудниками⁵⁷⁻⁵⁹ при исследовании полимеризации метилметакрилата в присутствии низкомолекулярного полиметилметакрилата, полученного по радикальному механизму, нашли, что величина $k_{tr,p}$ уменьшается при увеличении молекулярного веса введенного в систему полимера. Авторы объяснили это различной скоростью взаимодействия радикалов с концевыми группами (содержащими двойные связи за счет диспропорционирования) и с промежуточными группами цепи. Из полученных данных были рассчитаны константы передачи цепи через концевые группы:

$$\left(\frac{k_{tr,p}}{k_p} \right)_{\text{к.г.}} = 0,10$$

(где k_p — константа скорости роста цепей) и внутренние группы:

$$\left(\frac{k_{tr,p}}{k_p}\right)_{\text{внутр.}} = 2,2 \cdot 10^{-5}$$

То, что концевыми группами, участвующими в переносе цепи, являются группы, содержащие двойные связи, подтверждается значительным снижением величины отношения $\frac{k_{tr,p}}{k_p}$ для полимеров, полученных в присутствии передатчика цепи (бутиловый эфир тиогликолевой кислоты), т. е. не содержащих концевых групп с двойными связями, а также независимостью этого отношения от природы инициатора. Если в качестве добавляемого полимера берут полимер, не содержащий концевых двойных связей (например, полученный полимеризацией на металлическом натрии или калии), то величина $\frac{k_{tr,p}}{k_p}$ не зависит от молекулярного веса введенного полимера и равна $2,2 \cdot 10^{-5}$. Используя динитрил азоизомасляной кислоты, меченный C^{14} , для полимеризации стирола, и, определяя степень конверсии мономера и среднее число концевых групп (по радиоактивности полимера), Генрици-Оливэ и Оливэ⁶⁰ недавно установили, что полистирол получается разветвленным. Было определено отношение констант скоростей реакций переноса $R \cdot + P \xrightarrow{k_{tr,p}} RH + P^*$ и иницирования $R \cdot + M \xrightarrow{k_{st}} RM \cdot$, $K = \frac{k_{tr,p}}{k_{st}}$. Константа $K = 0,3 \pm 0,1$ для 50° , т. е. достаточно велика. Авторы вывели уравнение, связывающее константу K и экспериментальные значения Z (число концевых групп) и ψ (процент конверсии). В отсутствие «гель-эффекта» уравнение имеет вид:

$$\frac{1}{K-1} \ln(1 + K\psi - \psi) = -\frac{Z \ln(1-\psi)}{2Z-2} \quad (9)$$

Из него следует, что определить K можно следующим образом: 1) приготовить полимер с меченым инициатором; 2) измерить ψ и Z .

Среднюю степень прививания (СПР), т. е. число прививок на полимерную молекулу находят из уравнения:

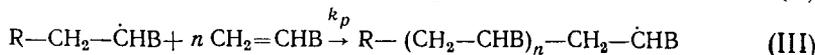
$$\text{СПР} = Z - 2 = \frac{-\frac{2}{K-1} \ln(1 + K\psi - \psi) - 2 \ln(1-\psi)}{\frac{2}{K-1} \ln(1 + K\psi - \psi) + \ln(1-\psi)}, \quad (10)$$

которое является простым следствием предыдущего уравнения.

О заметной вероятности реакции переноса активного центра на полимер свидетельствует также успешное применение ее для синтеза привитых полимеров.

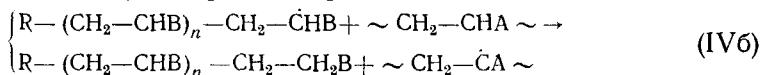
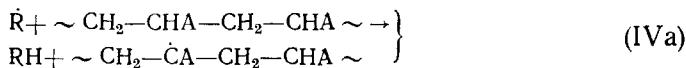
Сметс^{61, 62} приводит следующую полную схему реакций, сопровождающих обычный механизм прививки.

С одной стороны идет нормальная полимеризация:

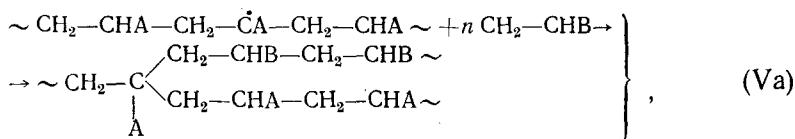


Наряду с этими процессами происходит перенос активного центра на по-

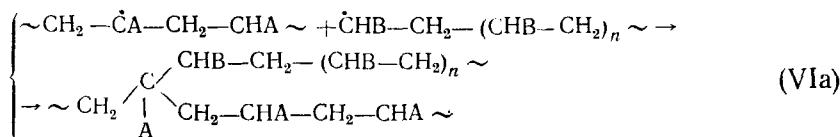
лимер, растворенный в мономере:



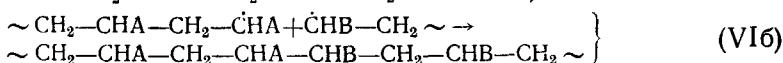
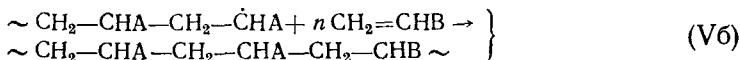
И образование на молекулах боковых ветвей как за счет «прорастания»



так и за счет рекомбинации с нормально растущими радикалами:



Если перенос активного центра происходит на концевую группу растворенного полимера, то аналогичными двумя путями образуются блок-сополимеры

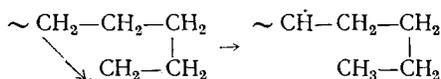


Как указывает Сметс, раньше предполагали, что только реакция (IVб) может приводить к образованию макрорадикалов, так как первичные радикалы должны легче взаимодействовать с молекулами виниловых мономеров, чем с молекулой полимера (IVa). Эта гипотеза подтверждалась более высоким значением энергии активации реакции переноса цепи по сравнению с реакцией присоединения к мономеру. Однако в настоящее время доказано, что реакция (IVa) имеет место. Аналогично к весьма сложной схеме реакций при прививке (на каучук) пришли после подробного изучения Аллен и другие⁶³. Сметсом было установлено, что при полимеризации метилметакрилата в присутствии полистирола образуется большое количество привитого полимера, если инициирование производится перекисью бензоила (ПБ) и, наоборот, привитый полимер практически не образуется, если в качестве инициатора используется азодинитрил изомасляной кислоты (АДН) или перекись трет.-бутила. Аналогичный результат наблюдал ряд авторов при прививке, где в присутствии перекиси бензоила число привитых ветвей приблизительно в 100 раз превышало их число, предсказываемое теорией передачи цепи на полимер, а при использовании в качестве инициатора АДН прививки вообще не наблюдалось.

Таким образом, процесс передачи цепи на полимер обычно сопровождается целой гаммой вторичных реакций, в том числе непосредственным воздействием радикалов инициатора на макромолекулы. (Именно поэтому мы считаем (ср. введение) нецелесообразным причислять реакцию передачи цепи на полимер, без уточнения ее последствий, к вторичным реакциям.) Альтернативой к этому является допущение,

что активности макрорадикалов, образующихся из одного и того же мономера, могут сильно различаться в зависимости от радикала инициатора, что мало вероятно. В частности, Алленом и другими⁶³ было показано, что при получении привитых полимеров этим методом существенное влияние на боковые ветви оказывает используемые при полимеризации инициатор.

Наконец, следует заметить, что возможен внутримолекулярный перенос активного центра, когда радикал на конце атакует метиленовую группу той же молекулы:



Этот процесс вызывает появление большого количества коротких боковых ветвей в случае полиэтилена высокого давления.

г. Сшивание макромолекул при линейной полимеризации

При полимеризации с «недостатком» мономера (высокие степени конверсии) или при относительно большом количестве макрорадикалов (при диеновой полимеризации), где их дополнительным источником является «раскрытие» двойных связей под воздействием температуры и инициаторов, а также при рассмотренной ниже ω -полимеризации и т. п., активные «середины» макрорадикалы будут рекомбинировать двумя способами (см. рис. 11), т. е. наряду с появлением обычных разветвленных молекул будет происходить их «сшивка» промежуточными звеньями. Теоретически такого типа реакции изучали Флори⁶⁴, Тэйлор и Тобольский⁶⁵, Кейс и другие⁶⁶. Экспериментально поперечное связывание молекул линейных полимеров наблюдал ряд авторов. Так, Бардвелл и Уинклер⁶⁷ наблюдали поперечное связывание молекул латекса сополимера бутадиена и стирола при внесении в него персульфата калия; скорость сшивки была пропорциональна концентрации персульфата. Бейкер⁶⁸ вызывал поперечное связывание чистых полиундеканатов, не содержащих ненасыщенных связей и мономеров с функциональностью больше двух, имеющих лабильные в отношении отрыва радикалами метиленовые водородные атомы, которые, как известно, сравнительно легко могут быть оторваны. Бриан, Бильмейер и сотрудники⁶⁹ показали, что коммерческий полиэтилен, полученный путем свободнорадикальной полимеризации, часто содержит примесь ($\sim 1,5$ об.%) частиц микрогеля с эффективным молекулярным весом 10^{14} , а также значительное количество сильно разветвленных макромолекул. Морэ и Пек⁷⁰ при помощи электронного микроскопа в полиэтилене высокого давления обнаружили заметное число молекул с $M \sim 40 \cdot 10^6$, которые сильно влияли на МВР. Как показал Флори⁷¹, а также Фокс и Греч⁷², такие частицы могут образоваться только за счет рекомбинации или сшивки макромолекул (но никак не за счет обычной реакции разветвления). Образование частиц микрогеля (диаметром $\sim 0,1 \mu$) было также установлено Бейкером. Некоторые полимеры (например, поливинилацетат) образуют при радикальной полимеризации при 100° только сильно разветвленные молекулы. При радикальной полимеризации диенов процесс сшивки макромолекул часто наблюдается при комнатных и более высоких температурах. Реакцию типа поперечного связывания «готовых» макромолекул (по-видимому, протекавшую наряду с межцепным обменом) исследовали также в цитированной уже работе Бреслера и соавторов⁷. Смешанные растворы полимеров (полистирол, полиизобутилен) концентрации 1—2% выдерживали в присутствии инициа-

торов при 80—100° (в зависимости от используемого инициатора). Под действием свободных радикалов инициаторов (метилфенилтриазена, перекиси бензоила и др.) происходило образование макрорадикалов, которые частично реагировали друг с другом. При реакции макрорадикалов различной химической природы возникали «гибридные» (т. е. типа блок- и привитых) полимеры, которые затем фиксировались специфическими чувствительными методами (поглощение в УФ-области и пр.). Было обнаружено, что образование «гибридных» полимеров действительно происходило, хотя их выход не превышал нескольких процентов от общего количества макромолекул в растворе. Об интенсивности реакции типа V и VI (см. схему стр. 325) можно было судить в системах, где производилась полимеризация стирола в присутствии полиизобутилена. Однако и в этих системах для пары полиизобутилен — полистирол выход «гибридного» полимера не превышал 5%, что свидетельствует о небольшой интенсивности этих реакций, — по-видимому, вследствие стерических затруднений при реакциях макрорадикалов полиизобутилена и полистирола, с одной стороны, и малой активности макрорадикалов полиизобутилена в отношении полимеризации стирола — с другой*.

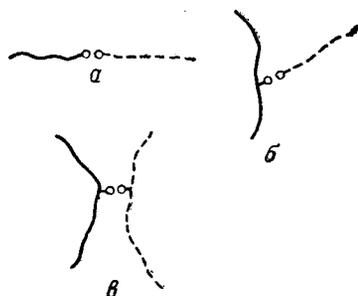
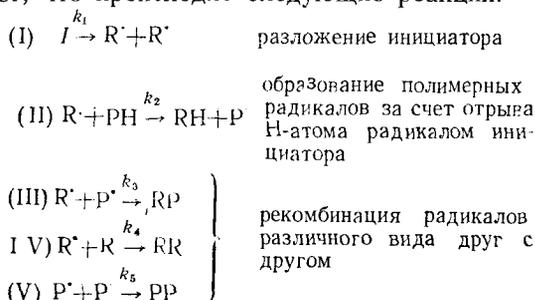


Рис. 11. Схема трех видов рекомбинации макрорадикалов

Полимеризацию стирола проводили также в присутствии полибутадиена (5%), имевшего ~20% 1,2-присоединений. Полимеризацию проводили под действием динитрила азоизомаасляной кислоты (0,1 г/100 мл), который слабо активен в отношении отрыва H-атома, но легко реагирует с «внешними» двойными связями. Установлено, что за счет межцепных реакций с полистиролом связывалось при 80° ~25% растворенного в мономере каучука, а при 120° ~50%. В обоих случаях более половины образовавшегося гибридного полимера имело структуру геля, что свидетельствует о большой интенсивности сшивки за счет двойных связей 1,2-присоединений. Прививку стирола на полибутадиен за счет вторичных реакций производили также Уэмура и другие⁷³ с использованием динитрила азоизомаасляной кислоты и перекиси бензоила. В присутствии первого стирол полимеризовался быстрее, но эффективность прививки была меньше.

Недавно Миллером⁷⁴ был сделан кинетический анализ сшивания насыщенных полимеров по радикальному механизму в конденсированной фазе и произведена экспериментальная проверка установленных соотношений. Миллер полагает, что происходят следующие реакции:



* Стирол полимеризовался в присутствии метилфенилтриазена и перекиси бензола, которые вызывают интенсивную деструкцию полиизобутилена.

Полагая далее, что полимерные радикалы не дезактивируются путем диспропорционирования и не претерпевают деструкции, что $k_3 = \sqrt{k_4 \cdot k_5}$ и исходя из стационарного состояния всей гаммы реакций, Миллер получил следующее выражение для коэффициента сшивания C (числа поперечных связей на 1 молекулу разложившегося инициатора)

$$C = \{(k_4 k_1 [I]^{1/2} / k_2 [PH] + 1)\}^{-2}. \quad (11)$$

При постоянной температуре и $[PH] = \text{const}$ это уравнение упрощается и имеет вид:

$$C = (K [I]^{1/2} + 1)^{-2}, \text{ где } K = \{(k_4 k_1) / k_2 [PH]\} = \text{const}$$

для данной системы полимер — инициатор. Очевидно, что $C \rightarrow C_{\text{max}}$ при $K [I]^{1/2} \rightarrow 0$. Это достигается: а) при малых k_1 ; б) при малых (I) ; в) при больших k_2 . (Для полиэтилена, например, $C \sim 1$, что связано с большим k_2 .)

Концентрация поперечных связей для любой степени разложения инициатора находится путем интегрирования (11). Эти кинетические выражения подтверждены Миллером результатами опытов по сшиванию полидиметилсилоксана перекисью бензоила при 125° и перекисью дикумила при 170°.

На основании экспериментальных и теоретических исследований Миллером установлено, что в отношении сшивания ионизирующие излучения гораздо более эффективны (так как из реакций III, IV и V, стр. 327 только V приводит к сшивке, а III и IV — только снижают число образовавшихся свободных радикалов).

Процесс образования поперечных связей в полиэтилене, вызванный перекисями и облучением, изучали в работах Радо и Лазара⁷⁵⁻⁷⁷. Количество поперечных связей они вычисляли по изменению растворимости полиэтилена в кипящем CCl_4 , используя соотношения между растворимостью и степенью сшивания для полиэтилена⁷⁸. Опыты проводили в интервале температур 70—90° и количествах внесенной в полимер перекиси от 0,01 до 0,5 мол/кг. Нагревание образцов длилось от 10^4 до 10^5 сек. Была установлена кинетическая схема радикальных реакций, в частности, было показано, что распад перекиси в полиэтилене имеет цепной характер и инициируется бензоатными радикалами, возникающими вследствие термического распада перекиси. Предлагаемая авторами кинетическая схема образования сшивок тождественна с приведенной выше (см. стр. 327). Повышение температуры снижало выход сшивок, так как вследствие значительной разности энергий активации, инициирования и переноса при более высоких температурах преобладает взаимодействие полимерных радикалов с первичными. Несмотря на факт цепного распада перекиси, экспериментальные данные Радо и Лазара со значительной степенью точности укладываются в выведенное Миллером кинетическое уравнение зависимости числа сшивок от концентрации перекиси, если предположить, что происходит мономолекулярный распад перекиси:

$$\left(\frac{[ПБ]}{[P-P]} \right)^{0.5} = K [ПБ]^{0.5} + 1,$$

где $[ПБ]$ и $[P-P]$ — концентрации перекиси бензоила и сшивок в полиэтилене соответственно, а K — константа (при $T = \text{const}$).

Наконец, отметим, что так называемая ω -полимеризация фактически является следствием интенсивно происходящего процесса структурирования, которому предшествуют и который сопровождают процессы пе-

редачи цепи на полимер и разрыва цепей в местах флюктуаций концентрации полимерных молекул и свободных радикалов⁷⁹⁻⁸³. Так, Праведниковым и Медведевым^{80,81} при помощи радиоактивной метки «зародыша» установлено, например, что ω -полимеризация хлоропрена сопровождается непрерывными разрывами макромолекул сетки (вследствие осмотических перенапряжений в местах повышенной концентрации полимера) и их сшиванием по радикальному механизму, т. е., по нашей терминологии, при ω -полимеризации происходит интенсивный межцепной обмен.

III. МЕТОДЫ РЕГИСТРАЦИИ И ИЗУЧЕНИЯ ВТОРИЧНЫХ РЕАКЦИЙ

а. Влияние вторичных реакций на молекулярно-весовые распределения

Рассмотрим влияние на молекулярно-весовые распределения каждой из рассмотренных выше вторичных реакций.

Деструкция. По определению, эта реакция связана с разрывом однарных скелетных связей макромолекул и, очевидно, приводит к снижению молекулярного веса. Монтролл⁸⁴ и Таккет⁸⁵ показали, что при интенсивном беспорядочном разрыве цепей, независимо от их первоначального распределения, через некоторое время устанавливается равновесное распределение их по длине типа Куна — Шульца — Флори:

$$W_x = xP^{x-1}(1-P)^2, \quad (12)$$

приводимом к виду

$$W_x = \beta^2 x e^{-\beta x}, \quad (13)$$

где W_x — весовая доля цепочек, состоящих из x звеньев, P — вероятность того, что данная связь между двумя структурными единицами остается нетронутой, $\beta = 1/\bar{x}_n$. Выражение (12) иллюстрируется рис. 12. Таким образом, если были известны первоначальные средние молекулярные веса и МВР полимера и, если оно было отлично от МВР типа (12), то падение с течением времени средних молекулярных весов и установление МВР типа Куна — Шульца — Флори является прямым следствием беспорядочной деструкции.

Межцепной обмен. Протекание в радикальных системах межцепного обмена, т. е. не только деструкции цепей под действием радикалов, но и рекомбинации макрорадикалов — «осколков» их «прорастание» за счёт мономера и проч. приводит к замедлению падения средних молекулярных весов со временем по сравнению с «чистой» деструкцией. Более того, может устанавливаться квазистационарное состояние, которое наблюдали Тобольский и Месробян, Росси и другие. Влияние межцепного обмена на молекулярный вес полимера можно проиллюстрировать следующим примером. В одном из наших опытов по деструкции полистирола (в бензольном растворе) в присутствии метилфенилтиразена были найдены МВР образца до и после деструкции (оба они имели рекомбинационный характер¹), и из МВР рассчитаны среднечисленные молекулярные веса (они оказались $5,06 \cdot 10^5$ и $3,6 \cdot 10^5$ соответственно). Пусть вначале имелось N макромолекул с среднечисленным молекулярным весом M . Из них деструкции подверглось n молекул, что вызвало появление $2n$ цепей (из них n активных) с среднечисленным молекулярным весом $M/2$. Если все n активных цепей рекомбинируют друг с другом, то среднечисленный молекулярный вес после деструкции \bar{M}_n будет:

$$\bar{M}_n = \frac{(N-n)M + nM/2 + n/2M}{(N-n) + n + n/2} = \frac{NM}{N + n/2}. \quad (14)$$

Если же все макрорадикалы-осколки диспропорционируют, соединяются с радикалами инициатора и т. д., то есть дезактивируются любым путем,

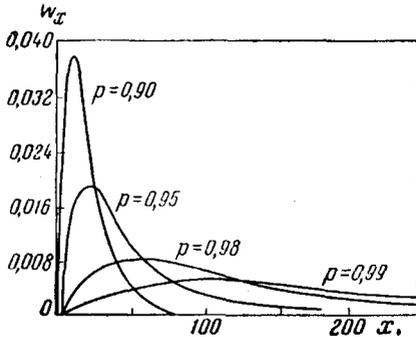


Рис. 12. Вид равновесного распределения Куна — Шульца — Флори (Обозначения см. в тексте)

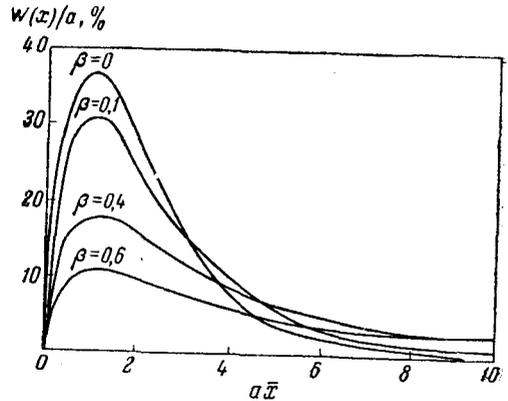


Рис. 13. Вид весовой функции распределения Бизли для различных степеней разветвленности, возникшей в результате передачи цепи на полимер²

кроме рекомбинации друг с другом, то

$$\bar{M}_n' = \frac{(N-n)M + 2n \cdot M/2}{(N-n) + 2n} = \frac{NM}{N+n} \quad (15)$$

Исходный среднечисленный вес полистирола в этом опыте $M_n = M = 5,06 \cdot 10^5$, после деструкции $\bar{M}_n = 3,6 \cdot 10^6$, т. е. $M_{n \text{ исх.}}/\bar{M}_n = 1,4$. В случае (1) $\frac{M_{\text{исх.}}}{M'} = 1 + \frac{n}{2N}$, в случае (2) $\frac{M_{\text{исх.}}}{M''} = 1 + n/N$. Ясно, что в действительности явление носило промежуточный характер между случаями (1) и (2), т. е. $1 + \frac{n}{2N} < 1,4 < 1 + n/N$, откуда $n > 0,4 N$; $n < 0,8 N$, т. е. n было порядка $0,6 N$.

Полагая, что $n = 0,6 N$, можно оценить число происшедших рекомбинаций макрорадикалов-«осколков». Действительно, если бы рекомбинаций осколков друг с другом не было, то согласно (15)

$$\bar{M}_{nd}' = \frac{NM_{\text{исх.}}}{N + 0,6 N} = \frac{5,06 \cdot 10^5}{1,6 N} = 3,13 \cdot 10^5.$$

Но экспериментально $\bar{M}_{nd} = 3,6 \cdot 10^5 > M_{nd}'$, т. е. рекомбинации были. Полагая, что их число было xN можно записать:

$$\frac{0,4 NM + 0,6 N \cdot M/2 + (0,6 - x) NM/2 + xNM}{0,4 N + 0,6 N + (0,6 - x) N + xN} = 3,6 \cdot 10^5.$$

Сокращая на N и подставляя $M = M_{n \text{ исх.}} = 5,06 \cdot 10^5$, имеем

$$\frac{1 + 0,5 x}{1,6} = \frac{3,6 \cdot 10^5}{5,06 \cdot 10^5} = 0,71; \text{ откуда}$$

$$x = \frac{(1,6 \cdot 0,71) - 1}{0,5} = \frac{1,14 - 1}{0,5} = 0,28, \text{ т. е.}$$

число рекомбинаций было $\sim 0,3 N$. Следовательно, вероятность межцепной реакции была порядка $\frac{x}{n} = \frac{0,3}{0,6} = 50\%$.

Следует отметить, однако, что в данном опыте исследовалась деструкция полистирола, макрорадикалы которого особо склонны к рекомбинации. Заметим также, что этот расчет является приближенным, так как здесь мы не учитываем прямым путем сшивки «середин» с «концами» и «середин» с «серединами», полагая, что эти акты (как бимолекулярные) менее вероятны, чем просто деструкция. Кроме того, если происходил некоторый «рост» осколков за счет образовавшегося при деструкции мономера, т. е. обмен за счет мономера, то с математической точки зрения он эквивалентен рассмотренному механизму (предполагающему простую рекомбинацию макро-радикалов — «осколков»).

Перенос кинетической цепи на полимер. В результате этого процесса возникают разветвленные молекулы, которые, как показано Бизли², приводят к уширению МВР продукта и появлению высокомолекулярных «хвостов» кривой распределения. При этом МВР остается унимодальным, но так как чем длиннее цепь, тем вероятнее, что она еще раз разветвится, проявляется резкая асимметрия МВР (отношение $\bar{M}_w : \bar{M}_n \rightarrow \infty$ при уменьшении наиболее вероятного молекулярного веса \bar{M}_{\max}). Степень разветвления можно выразить через параметр $\beta = k_{\text{пер}} [P] / a k_p [M]$, где $k_{\text{пер}}$ — константа передачи на полимер, $[P]$ — его концентрация, $\frac{1}{a}$ — среднее число мономерных единиц на растущую цепь (основную или боковую) k_p — константа скорости роста цепи, $[M]$ — концентрация мономера. Весовая доля полимера, имеющего X мономерных единиц в цепи (включая все степени разветвления), дается выражением:

$$W(X) dX = \frac{(1 - \beta)(aX) d(aX)}{[1 + \beta aX]^{(1 + \beta)}} \quad (16)$$

Вид этой функции распределения при различных β показан на рис. 13.

Сшивание макромолекул. При наличии уже сформировавшегося МВР (например, на высоких ступенях конверсии при полимеризации, этот процесс приводит к своеобразным изменениям МВР, которые сведутся к виду⁶:

$$q_n(M) = \sum_{k=0}^{\infty} p_k \frac{\alpha^{k+1}}{\Gamma(k+1)} M^k e^{-\alpha M}, \quad (17)$$

где $\alpha = \frac{1}{M_n}$, p_k — «взвешивающие» коэффициенты, а k — число разветвлений на макромолекулу. При $p_k = 1$ это распределение эквивалентно (13)*. Коэффициенты p_k учитывают распределения двойников, тройников и пр., т. е. увеличение ширины МВР за счет процесса сшивки готовых макромолекул. При известных условиях это распределение может оказаться эквивалентным распределению Бизли². В случае полидиенов, где разветвления в процессе полимеризации происходят за счет переноса цепи на полимер, этот процесс учитывается уже в дифференциальной форме МВР (16). В многочлене типа (17) для этого случая ($p_k = 1$) численные доли двойников, тройников и пр. (точнее с 1,2, ... k -ветвлениями) последовательно

* Конечно, с учетом того, что (16) описывает численную функцию распределения по молекулярным весам, а (13) — весовую функцию распределения по степеням полимеризации⁶.

убывают] (благодаря множителям $\alpha^{k+1}/\Gamma(k+1)$), хотя среднечисленные молекулярные веса фракций находятся в простых отношениях типа 1:2...:k, распределение в целом остается унимодальным (см. рис. 14). При про-

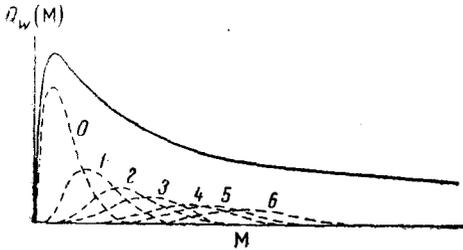


Рис. 14. Весовая функция распределения разветвленного полимера⁸⁶. Пунктирными линиями изображены парциальные распределения для фракций с различными числами разветвлений, приходящими на одну макромолекулу (указано цифрами)

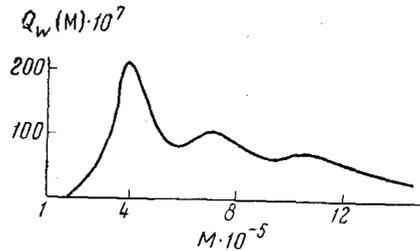


Рис. 15. Весовая функция распределения полибутилфенилметакрилата, полученного при скачкообразном подъеме температуры³

текции вторичных реакций рассматриваемого типа (т. е. сшивки готовых молекул при наличии уже сформировавшегося МВР) количества фракций двойников, тройников и пр. могут быть одного порядка (это и учитывается коэффициентами p_k) с количеством линейных (несшитых) макромолекул, основная масса которых образовалась при менее глубоких степенях конверсии. В этом случае максимум распределения может смещаться в сторону больших M , однако разделение максимумов, типа изображенного на рис. 15, может получиться лишь при условии, что каждой « k -й» фракции (17) соответствует свое значение $\alpha = \alpha_k$. При постоянном α многочлен (17) может иметь лишь один максимум, в чем убеждаемся, вынося $e^{-\alpha M}$ за знак суммы. Сумма теперь представляет собой монотонно возрастающую функцию M , умножение которой на монотонно убывающую $e^{-\alpha M}$ должно дать колоколообразную кривую, если только все p_k вещественны и ≥ 0 . («правило дождя» высшей алгебры).

Другое дело, если α_k различны; тогда даже простые линейные сочетания функций Шульца одного порядка могут дать мультимодальную кривую.

Множественность значений α может быть следствием последовательности или сосуществования нескольких механизмов полимеризации.

В условиях микрогетерогенности среды при высоких ψ полимеризация с различной скоростью в различных фазах должна давать начало мультимодальности. В рассматриваемом случае причиной мультимодальности скорее всего явилось двукратное скачкообразное повышение температуры.

Заметим еще, что, в отличие от распределений $q_n(M)$, соответствующие распределения $[\eta]^*$ или седиментационных коэффициентов могут разрешиться на отдельные максимумы даже при $\alpha = \text{const}$. Это видно из следующей фундаментальной теоремы статистики:

$$q_n(M) dM = q_n(X) dX, \quad (18)$$

где X — любая одно-однозначная функция M .

Полагая $[\eta] = K, M^\beta$ и подставляя это в $q_n([\eta])$, соответствующее распределению (17), убедимся, что теперь в сумме появятся переменные экспоненты вида $\alpha + \beta_k$, ибо β зависит от степени разветвленности.

* $[\eta]$ — характеристическая вязкость.

Поэтому, например, анализ в ультрацентрифуге более надежен, чем прямое определение $q_n(M)$, ибо в первом случае получается весовое распределение седиментационных коэффициентов, которые чувствительны к разветвлениям. Здесь следует еще раз подчеркнуть, что просто мультимодальные МВР могут возникать в ряде случаев без всякого участия вторичной реакции сшивки. Это имеет место при суперпозиции нескольких независимых механизмов полимеризации, каждый из которых характеризуется собственным набором констант скорости. Обычно, наличие нескольких механизмов обусловлено множественностью локусов полимеризации, т. е. мультимодальность должна быть следствием гетерогенности процесса полимеризации.

б. Изучение вторичных реакций в модельных системах

Преимуществом метода МВР является его общность и возможность использования непосредственно для изучения продуктов, полученных при полимеризации. Однако сам факт, что исследуются вторичные реакции, которые при обычных полимеризационных процессах «затемнены» протеканием основных, делает этот метод не всегда удобным. Более удобна для исследования вторичных реакций методика модельных систем в которой эти реакции протекают в более или менее чистом виде.

Деструкция полимерных цепей в растворах при умеренном ($\sim 100^\circ$) нагревании под действием малых добавок деструктирующих агентов-инициаторов рассмотрена выше. Особенно ценные результаты получаются когда при изучении деструкции фиксируется не только какой-либо из средних молекулярных весов (или вязкость) до и после реакции, но и МВР (см. выше).

Межцепной обмен может быть прямым образом обнаружен при совместном прогревании раствора двух фракций (сильно различающихся по молекулярному весу) одного и того же полимера в присутствии деструктирующего агента (или без него, если речь идет об активных по концам продуктах поликонденсации) с фиксированием МВР до и после проведения реакций. Особенно интересные результаты могут быть получены, если одна из используемых фракций имеет радиоактивную метку. В результате межцепного обмена в смеси должна возникнуть некоторая доля макромолекул с промежуточным молекулярным весом и соответственно уменьшится доля макромолекул с крайними значениями молекулярного веса. Разновидностью такой методики являются аналогичные манипуляции со смешанным раствором двух различных полимеров. При этом в результате межцепного обмена и рекомбинации серединами (сшивки) образуются «гибридные» полимеры типа блок- и привитых, выход которых в таких системах характеризует вероятность протекания межцепных реакций. Хотя в принципе таким путем могут быть получены количественные данные, однако подробное исследование продукта реакции является затруднительным, поскольку он содержит как оба гомополимера (обычно полидисперсных после реакции, даже если первоначально были взяты фракции), так и гибридный полимер, полидисперсный по составу и по молекулярному весу.

Для количественного исследования реакции межцепного обмена наиболее удобен метод полимеризации неактивного мономера в присутствии «монодисперсного» радиоактивного полимера того же сорта с доведением степени конверсии до 100% и последующим фракционированием и анализом распределения радиоактивности во фракциях. (Метод радиоактивной метки может быть использован и в опыте с двумя фракциями, типа рассмотренного выше.)

Перенос кинетической цепи на промежуточное звено полимера может

быть изучен либо путем получения привитых полимеров при полимеризации в присутствии готового полимера иного сорта, либо путем установления отклонения от нормальных (для линейных полимеров этого вида) значений констант в соотношении Марка — Куна — Хаувинка⁸⁷.

Особенно удобен для этих целей метод Генрици (см. стр. 324).

Для установления сшивания молекул наиболее надежен метод МВР. Однако для этой же цели может быть использована та же методика получения «гибридных полимеров», что и для изучения межцепного обмена. Может быть применено также фракционирование продукта реакции в модельной системе (или полимеризационном котле) с последующим выявлением отклонений от соотношения типа (13) для соответствующего линейного полимера.

При исследовании вторичных реакций во время дневной полимеризации, кроме метода МВР и методов, которые применяются для изучения «разветвленной» винильной полимеризации, с успехом может быть использован ИК-анализ (для фиксации исчезновения двойных связей), а также золь — гель анализ.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Е. Бреслер, С. Я. Френкель, ЖТФ, **25**, 2163 (1955).
2. I. K. Beasley, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6123 (1953).
3. С. Е. Бреслер, Т. В. Шереметева, С. Я. Френкель, М. Т. Женевская, ЖФХ, **31**, 109 (1957).
4. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
5. Б. А. Долгопосок, Б. А. Ерусалимский, В. А. Кроль, Л. М. Романов, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. Изд. АН СССР, 1955, стр. 810.
6. С. Е. Бреслер, Б. А. Долгопосок, В. А. Кроль, С. Я. Френкель, ЖОХ, **27**, 2201 (1956).
7. Л. М. Пырков, С. Е. Бреслер, С. Я. Френкель, ЖОХ, **29**, 2750 (1959).
8. Л. М. Пырков, С. Я. Френкель, Межд. симпозиум по макромол. химии, доклады и авторефераты, М., 1960, Секц. II, стр. 72—78.
9. G. Tasset, G. Smets, J. Polymer Sci., **12**, 517 (1954).
10. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, ИЛ, М., 1959.
11. N. Grassie, J. Polymer Sci., **48**, 79 (1960).
12. D. N. Grant, N. Grassie, Polymer, **1**, 445 (1960).
13. Б. А. Долгопосок, Е. И. Тинякова, В. Н. Рейх, Вулканизация резины, ГНТИ Хим. Лит., Л., 1954, стр. 83.
14. А. Л. Клебанский, Л. П. Фомина, См. ⁵, стр. 821.
15. Л. М. Романов, Кандидатская диссертация, ИВСАН СССР, Ленинград, 1954.
16. Л. М. Романов, Б. А. Долгопосок, Б. Л. Ерусалимский, ДАН, **105**, 298 (1955).
17. Б. А. Долгопосок, Б. Л. Ерусалимский, В. А. Кроль, Л. М. Романов, ЖОХ, **24**, 1774 (1954).
18. Б. А. Долгопосок, Б. Л. Ерусалимский, Т. Н. Куреньгина, Е. И. Тинякова, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 311.
19. J. Broek, Trans. Faraday Soc., **53**, 327 (1957).
20. Р. Радо, Д. Шимункова, Высокомол. соед., **3**, 1275 (1961).
21. W. Johnson, C. Price, J. Polymer Sci., **45**, 217 (1960).
22. Б. А. Долгопосок, Е. Н. Кропачева, ЖОХ, **26**, 2980 (1956).
23. Е. И. Тинякова, Т. Г. Журавлева, ЖОХ, **29**, 1262 (1959).
24. D. K. Thomas, Trans. Faraday Soc., **57**, 511 (1961).
25. Е. Б. Миловская, Б. А. Долгопосок, Б. Л. Ерусалимский, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 494.
26. Е. Б. Миловская, Б. Л. Ерусалимский, Б. А. Долгопосок, ДАН, **120**, 336 (1958).
27. В. Ф. Дроздовский, И. А. Шохин, Н. А. Клаузен, Высокомол. соед., **3**, 852 (1961).
28. R. Simha, J. Polymer Sci., **5**, 515 (1950).
29. X. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, 1959, стр. 41; 167—175; 196.
30. D. Meizer, J. Schmorak, M. Lewin, J. Polymer Sci., **46**, 289 (1960).
31. H. W. Spodheim, W. J. Badley, R. V. Mesrobian, Там же, **3**, 410 (1948).

32. R. Mesrobian, A. V. Tobolsky, Там же, 2, 463 (1947).
33. D. S. Montgomery, C. A. Winkler, Can. Research J., 28B, 416 (1950).
34. D. S. Montgomery, C. A. Winkler, Там же, 28B, 407 (1950).
35. J. O. Tompson, J. Phys. Coll. Chem., 54, 338 (1950).
36. R. Mesrobian, A. V. Tobolsky, J. Am. Chem. Soc., 67, 785 (1945).
37. A. V. Tobolsky, A. Eisenberg, Там же, 82, 289 (1960).
38. С. Е. Бреслер, А. Т. Осьминская, А. Г. Попов, Е. М. Саминский, С. Л. Френкель, Коллоид. журн., 20, 403 (1958).
39. P. A. Small, Trans. Faraday Soc., 49, 441 (1953).
40. M. A. K. Mostafa, J. Polymer Sci., 33, 323 (1958).
41. С. Rossi, U. Bianchi, см. ⁸, секц. III, стр. 260.
42. Н. Н. G. Jellinek, Degradation of Vinyl Polymeres, N.-Y., 1955.
43. М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, Л. И. Голубенкова, А. С. Стрижкова, И. И. Левантовская, М. С. Акутин, См. ⁸, секц. III, стр. 414.
44. B. C. Sekhar, Там же, секц. III, стр. 252; J. Polymer Sci., 48, 133 (1960).
45. A. D. Delman, V. B. Simms, A. E. Ruff, J. Polymer Sci., 45, 415 (1960).
46. J. R. Dunn, J. Scanlan, 57, 160 (1961).
47. Л. Лазар, И. Павлинец, З. Манясек, М. Мичко, Д. Берек, Высокомол. соед., 3, 943 (1961).
48. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New-York, 1953.
49. С. Е. Бреслер, В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. А. Финогенов, ДАН, 87, 961 (1952); Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 344, 357.
50. Ин-Шен-Кан, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, С. С. Медведев, Acta Chim. Sinica, 26, 157 (1960).
51. Дж. Бевингтон, Х. Мельвиль, Усп. химии, 25, 133 (1956).
52. J. C. Bevington, H. W. Melville, R. Taylor, J. Polymer Sci., 12, 449 (1954).
53. P. W. Allen, G. Ayrey, C. G. Moore, Там же, 36, 41 и 55 (1959).
54. E. L. Kern, G. Eirman, E. G. Zobalek, S. M. Skinner, J. Appl. Polymer Sci., 2, 253 (1959).
55. Н. Miyama, Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 459 (1957).
56. С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, Е. М. Саминский, Высокомол. соед., 1, 136 (1959).
57. G. Henrici-Olive, S. Olive, Makromol. Chem., 37, 71 (1960).
58. G. Henrici-Olive, S. Olive, G. W. Schulz, Там же, 23, 207 (1957).
59. G. W. Schulz, G. Henrici, S. Olive, J. Polymer Sci., 17, 45 (1955).
60. G. Henrici-Olive, S. Olive, Там же, 48, 329 (1960).
61. Г. Сметс, Химия и техн. полимеров, 1960, № 7—8, 186.
62. G. Smets, J. Roovers, W. Humbeek, J. Appl. Polymer Sci., 5, 149 (1961).
63. P. W. Allen, G. Ayrey, G. G. Moore, J. Scanlan, Trans. Faraday Soc., 36, 55 (1959).
64. P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 59, 241 (1937).
65. H. S. Taylor, A. V. Tobolsky, Там же, 67, 2063 (1945).
66. L. S. Case, J. Polymer Sci., 45, 397 (1960).
67. J. A. E. Bardwell, C. A. Winkler, Can. J. Research, B27, 135 (1949).
68. W. O. Baker, End. Eng. Chem., 41, 511 (1949); J. Am. Chem. Soc., 69, 1125 (1947).
69. W. M. D. Bryant, F. W. Billmeyer, J. L. T. Muus, J. T. Atkins, J. E. Eldridge, J. Am. Chem. Soc., 81, 3219 (1959).
70. L. D. Moore, B. G. Peck, J. Polymer Sci., 36, 141 (1959).
71. P. J. Flory, Ann. N.-Y., Acad. Sci., 57, 327 (1953).
72. T. G. Fox, K. Gratch, Там же, 57, 367 (1953).
73. K. Uemura, F. Ida, Sci. and Ind. (Japan), 34, 289 (1960).
74. A. A. Miller, J. Polymer Sci., 42, 441 (1960).
75. Р. Радо, М. Лазар, Высокомол. соед., 3, 311 (1961).
76. Р. Радо, М. Лазар, см. ⁸, секц. III, стр. 280.
77. R. Rado, M. Lazar, J. Polymer Sci., 39, 493 (1959).
78. A. Charlesby, Atomic. 5, 12 (1954).
79. X. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 167—175.
80. А. Н. Праведников, С. С. Медведев, ДАН, 103, 461 (1955).
81. А. Н. Праведников, С. С. Медведев, ДАН, 109, 579 (1956).
82. А. И. Спасскова, Д. И. Рабинович, ЖОХ, 30, 2176 (1960).
83. S. Whitby, Ind. Eng. Chem., 47, 807 (1955).
84. E. W. Montroll, J. Am. Chem. Soc., 63, 1215 (1941).
85. R. F. Tuckett, Trans. Faraday Soc., 41, 351 (1945).
86. С. Я. Френкель, Успехи химии и технологии полимеров, ГНТИХЛ, М., 1960, стр. 160—183.
87. С. Я. Френкель, Высокомол. соед., 2, 731 (1960).
Ин-т высокомолекулярных соединений
АН СССР, Ленинград