

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В СИЛЬНО ВЯЗКИХ СРЕДАХ И ТРЕХМЕРНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

### I. КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ПОЛИЭФИРАКРИЛАТОВ

*Г. В. Королев, Л. И. Махонина, А. А. Берлин*

При проведении полимеризации мономера в блоке на глубоких стадиях превращения, когда в реакционной системе накапливаются значительные количества полимера, наблюдаются некоторые кинетические особенности хода полимеризации. Начиная с некоторой глубины превращения, скорость полимеризации возрастает сначала медленно, а затем, при определенной глубине превращения, — очень быстро, так что отношение максимальной скорости к начальной достигает величины  $w_{\max}/w_0 = (10-10^2)$ ; одновременно возрастает молекулярный вес полимера. При проведении полимеризации в среде, не растворяющей полимер, скорость полимеризации возрастает с самого начала реакции. Эти явления были предметом очень многих исследований, начиная с работ Норриша [1], Медведева [2], Тромсдорфа [3] и Шульца [4], и получили название «гель-эффекта». Особенно ярко выраженный «гель-эффект» наблюдается в случае метилметакрилата (при глубинах превращения  $\geq 20-30\%$ ) и метилакрилата; более слабый — в случае винилацетата и стирола.

В общем случае величина «гель-эффекта» зависит от природы мономера и увеличивается с понижением температуры. Показано [1, 2], что автоускорение на глубоких стадиях обусловлено нарастанием вязкости реакционной системы, уменьшающим скорость диффузии полимерных радикалов до такой степени, что реакция обрыва цепи переходит в диффузационную область; константа скорости обрыва цепи  $k_t$  становится при этом функцией коэффициента диффузии полимерных радикалов и, следовательно, уменьшается с увеличением глубины превращения. Поскольку величины константы скорости роста цепи обычно на 4—6 порядков меньше, чем  $k_t$ , естественно, что реакция роста цепи передает в диффузационную область значительно позднее, чем реакция обрыва цепи. Действительно, непосредственные измерения величин  $k_t$  и  $k_p$  по ходу превращения в случае полимеризации метилметакрилата [5] и винилацетата [6] показали, что при увеличении глубины полимеризации метилметакрилата от 20 до 90%  $k_t$  падает на два — три порядка, в то время как величина  $k_p$  меняется слабо; падение  $k_p$  с ростом глубины превращения становится быстрым лишь при глубинах превращения  $\geq 90\%$ ; в случае винилацетата при увеличении глубины превращения от 4 до 46%  $k_t$  падает от 240 до 90 л/моль·сек, а  $k_p$  возрастает от 860 до 1070 л/моль·сек; при дальнейшем увеличении глубины превращения от 57 до 65%  $k_t$  продолжает падать от 6,7 до 1,15 л/моль·сек, но зато и  $k_p$  уменьшается от 238 до 30 л/моль·сек.

Таким образом, при определенных условиях кинетические параметры реакционной системы определяются ее физическим состоянием.

В ряде случаев [7, 8] наблюдалось дополнительное генерирование свободных радикалов, обусловленное физическими процессами, сопровождающими химическое превращение при так называемой « $\omega$ -полимеризации».

Изучение полимеризации таких реакционных систем, кинетические параметры которых зависят от физических условий, и в первую очередь от вязкости, представляет значительный научный интерес, и, кроме того, имеет еще и большое практическое значение, так как ряд процессов в производстве пластических масс, стеклопластиков, изделий из синтетических смол (полиэфиракрилатных, полиэфирмалеинатных и др.) и т. д. включает полимеризацию (отверждение) в сильно вязких средах, причем в большинстве случаев скорость нарастания вязкости в ходе отверждения (вследствие структурообразования) очень велика.

В качестве объекта исследования нами были выбраны полиэфирные смолы, представлявшие собой полиэфиры общей формулы  $L(AB)_nAL$  (где  $L$  — одноосновная непредельная кислота,  $B$  — двухосновная кислота,  $A$  — двухатомный спирт), получающиеся методом конденсационной теломеризации [9]. В использованных нами полиэфирах  $L$  — остаток метакриловой кислоты,  $B$  — остаток фталевой кислоты,  $A$  — диэтиленгликоля;  $n = 1$  (условное название такого полиэфира МДФ-1),  $n = 2$  (МДФ-2),  $n = 4$  (МДФ-4). Был использован также полиэфир, у которого  $A$  — остаток триэтиленгликоля,  $n = 0$  (диметакрилат-три-этиленгликоль, условное название ТГМ-3).

Уайт [10] и Берлин [11] установили, что полимеризация диметакриловых эфиров этилен-, диэтилен- и триэтиленгликоля протекает с образованием сетчатой трехмерной структуры, причем в ходе превращения на ранних стадиях наблюдается гелеобразование, а на глубоких — стеклообразование. В работах Берлина с сотрудниками [12], касающихся полимеризации диметакриловых эфиров гликолов в блоке и в растворах, установлен ряд кинетических закономерностей и высказаны некоторые соображения относительно механизма полимеризации этих эфиров.

### Экспериментальная часть

**Измерение скорости полимеризации.** В связи со структурообразованием и потерей текучести, имеющих место уже на ранней стадии превращения, а также в связи с тем, что трехмерный продукт полимеризации нерастворим ни в каких растворителях, общепринятые методы измерения скоростей полимеризации не пригодны для случая полиэфиракрилатов. В любом случае превращение каждой молекулы мономера в ходе полимеризации сопровождается выделением энергии (теплита полимеризации), равной разности между энергией образования двух одинарных связей и энергией разрыва одной кратной связи. Термометрическая методика, основанная на определении скорости тепловыделения в реагирующей системе, является, таким образом, универсальной методикой измерения скоростей полимеризации. Термометрия была использована нами в двух вариантах: изотермически-адиабатическом [13] и калориметрическом; в последнем случае реакционная ячейка представляла собой очень малонерционный адабатический калориметр специальной конструкции<sup>1</sup>, отношение (теплоноситель)/(реакционная смесь) в котором подбиралось таким образом, чтобы максимальный разогрев, соответствующий глубине превращения  $\sim 100\%$ , составлял не более  $1-2^\circ$  (в ячейках одного типа теплоносителем служила жидкость, в ячейках другого типа — дюралюминий).

**Очистка исходных веществ.** ТГМ-3 промышленного производства очищали многократным пропусканием через колонки с  $Al_2O_3$  (для хроматографии), предварительно прокаленной при  $500-600^\circ$  в течение 6—8 час. МДФ-1, МДФ-2 и МДФ-4, синтезированные и охарактеризованные ранее Кефели с сотрудниками [9], очищали так же, как и ТГМ-3, с тем лишь различием, что через колонки пропускали 50%-ные растворы полиэфиров в дихлорэтане, ацетоне, бензоле или толуоле, так как у полиэфиров типа МДФ слишком высокая вязкость.

Очищенные полиэфиры в отсутствие  $O_2$  спонтанно полимеризуются даже в ходильнике, поэтому их хранили приблизительно при  $-5^\circ$  в условиях, обеспечивающих доступ воздуха (полиэфир наливали на дно широкого сосуда без пробки слоем не более 1—2 см). Перекись бензоила очищали двукратным переосаждением метанолом из растворов в хлороформе.

Поли-бис-диэтиленгликольфталат<sup>2</sup> с мол. весом  $\sim 1000$  специальной очистке не подвергали.

Диметилапиллин и растворители перегоняли при пониженном давлении.

Непосредственно перед опытом полиэфиры и растворители освобождали от растворенного в них  $O_2$  путем продувания  $CO_2$  или  $Ar$ .

<sup>1</sup> Детальное описание конструкции будет сделано в следующем сообщении.

<sup>2</sup> Синтезирован Э. Г. Новицким.

## Результаты и обсуждение

**Блочная полимеризация.** Полимеризацию в блоке проводили при 20—25° в присутствии инициирующей системы перекись бензоила — диметиланилин (1 : 1 по весу) в атмосфере Ar, CO<sub>2</sub> или воздуха, в отсутствие и в присутствии ингибитора (бензохинон). При расчете абсолютных значений скоростей полимеризации и глубин превращения из термометрических данных необходимо знать величины теплот полимеризации для каждого мономера. Поскольку теплоты полимеризации полиэфиракрилатов еще не измерены, мы полагали их равными теплоте полимеризации метилметакрилата.

Такое предположение, по-видимому, достаточно обосновано, так как теплоты полимеризации известных эфиров метакриловой кислоты практически совпадают: метилметакрилат ~12 ккал/моль [14, 15], фенилметакрилат 12,3 ккал/моль, бутилметакрилат 13,5 ккал/моль, циклогексилметакрилат 12,2 ккал/моль, бензилметакрилат 13,4 ккал/моль [16].

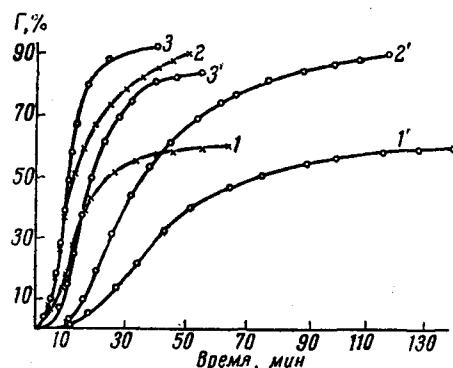


Рис. 1. Полимеризация полиэфиракрилатов в блоке при 25°:

1, 2, 3—0,5% перекиси бензоила и 0,5% диметиланилина; 1', 2', 3'—0,25% перекиси бензоила и 0,25% диметиланилина 1, 1'—ТГМ-3; 2, 2'—МДФ-1; 3, 3'—МДФ-2

С увеличением молекулярного веса исходных полимеров это торможение становится менее заметным. В случае ТГМ-3 торможение настолько сильное, что полимеризация практически прекращается, когда концентрация мономера в реакционной системе еще достаточно велика (рис. 1, кривые 1 и 1').

Кинетические особенности радикально-цепной полимеризации полимеров обусловлены в основном двумя следующими обстоятельствами: 1) молекулы олигомера имеют по две кратных связи и поэтому в ходе полимеризации, если длина кинетической цепи не слишком мала, каждая молекула олигомера оказывается связанный с четырьмя другими молекулами, вследствие чего образуется полимерный продукт с сетчатой трехмерной структурой, 2) нарастание вязкости реакционной системы с увеличением глубины ( $\alpha$ ) трехмерной полимеризации протекает столь стремительно, что в общем случае уже при  $\alpha = 5-10\%$  полимер-мономерная смесь теряет текучесть и превращается в плотный студень.

Резкое увеличение структурной вязкости в ходе полимеризации, а также увеличение разветвленности полимерных радикалов приводят к сильному уменьшению подвижности последних, вследствие чего реакция обрыва цепи переходит в диффузионную область, и константа обрыва цепи падает по мере уменьшения коэффициента диффузии свободных радикалов. Поэтому в ходе полимеризации происходит накопление радикалов-носителей цепей, и процесс с самого начала развивается нестационарно.

**Н е и н г и б р о в а н н а я полимеризация.** Как видно из рис. 1, кинетические кривые при полимеризации в блоке во всех случаях имеют ярко выраженный автокаталитический характер. Глубина превращения, при которой скорость полимеризации достигает максимального значения, увеличивается при переходе от олигомеров с большим молекулярным весом к олигомерам меньшего молекулярного веса. На глубоких стадиях наблюдается торможение, значительно более сильное, чем то, которое можно было бы ожидать за счет уменьшения концентрации мономера в реакционной системе.

Непосредственные измерения концентрации свободных радикалов  $[R]$  в ходе полимеризации полиэфиракрилатов при помощи методики электронного парамагнитного резонанса показывают, что радикалы накапливаются на всем протяжении процесса вплоть до самых глубоких стадий. Поскольку скорость полимеризации  $w$  в любой момент времени равна  $k_p[R][M]$  (где  $[M]$  — концентрация мономера), резкое торможение на глубоких стадиях при малой скорости расходования  $[M]$  и продолжающемся увеличении  $[R]$  может быть отнесено только на счет резкого уменьшения константы роста цепи  $k_p$  при достижении определенной глубины превращения. По-видимому, на определенной стадии превращения, когда реакционная система уже в достаточной степени отверждена, константа скорости  $k$  числа столкновений  $M$  и  $R$  становится столь малой, что выполняется условие  $k \ll k_p$ , и скорость роста цепи на этой стадии будет определяться не столько истинной химической реакционной способностью  $M$  и  $R$ , сколько факторами, от которых зависит частота встреч  $M$  и  $R$ , такими как число вращательных степеней свободы у концевых групп с кратной связью в молекулах  $M$ , гибкостью олигомерных цепей и т. д.

С этой точки зрения представляется естественным, что в случае более длинных и, следовательно, более гибких молекул МДФ-1 и особенно МДФ-2 торможение наступает на более глубоких стадиях превращения, чем в случае коротких молекул ТГМ-3. В случае ТГМ-3 число двойных связей в единице объема значительно больше, чем в случае МДФ-1 и МДФ-2. Поэтому при одинаковой глубине превращения число спивок в единице объема будет самым большим в случае ТГМ-3 и, следовательно, структура отверженного ТГМ-3 будет, при прочих равных условиях, значительно более жесткой. Но из этого не следует делать вывод, что на ранних стадиях превращения ускорение будет максимальным в случае ТГМ-3. На ранних стадиях превращения, когда реакционная система еще не заструктуривалась, ускорение обусловлено, с одной стороны, вязкостью жидкой среды, а с другой — разветвленностью и величиной полимерных радикалов; и вязкость среды, и величина, и разветвленность радикалов больше в случае олигомеров с большим молекулярным весом.

**Полимеризация в присутствии ингибитора.** Влияние малых добавок эффективных ингибиторов на полимеризацию полиэфиракрилатов (рис. 2) отличается от такового в случае линейной полимеризации. Изменение характера кинетических кривых с увеличением концентрации ингибитора показывает, что действие ингибитора не исчерпывается начальным периодом превращения (как это имеет место в случае линейной полимеризации), а проявляется и на глубоких стадиях.

Показано [17], что в ходе индукционного периода при ингибированной полимеризации средняя длина кинетической цепи может достигать 10 звеньев. При линейной полимеризации такое медленное превращение не приводит к существенному изменению физических условий в реакционной системе в течение периода индукции. При трехмерной полимеризации полимерные радикалы, включающие  $\sim 10$  мономерных единиц, будут уже в достаточной степени разветвленными, диффузия их в вязкой среде будет вследствие этого затруднена, и элементарная реакция взаимодействия свободного радикала с молекулой ингибитора перейдет в диффузионную область; эффективность ингибитора, таким образом, заметно снизится, что

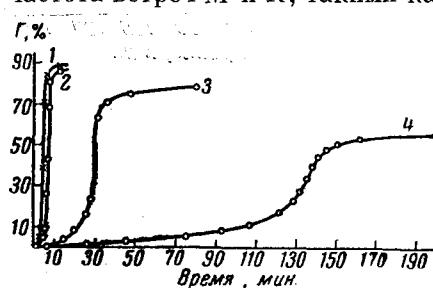


Рис. 2. Полимеризация ТГМ-3 в блоке при 25° в присутствии бензохинона.

Концентрация инициатора: 2% перекись бензоила и 1% диметиланилина 1 — 0,0038%; 2 — 0,0174%; 3 — 0,032%; 4 — 0,064% бензохинона

приведет к увеличению средней длины кинетической цепи, а это, в свою очередь, еще более затруднит диффузию свободных радикалов и, следовательно, еще более снизит эффективность ингибиторов. Поскольку эффективность ингибитора по мере превращения будет падать все сильнее

и сильнее, несмотря на его присутствие в системе, начнется автоускорение реакции. Поэтому вместо отчетливо выраженного периода индукции наблюдается лишь период заторможенного превращения.

Поскольку при полимеризации в присутствии ингибитора ухудшает-

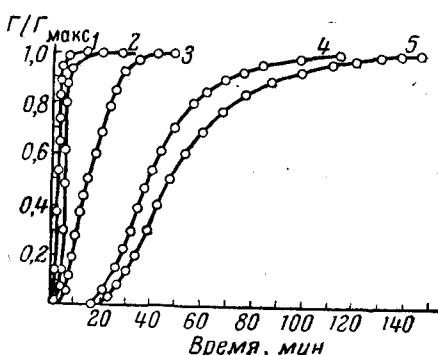


Рис. 3. Полимеризация ТГМ-3 при 20° в бензоле.

Концентрация инициатора: 2% перекиси бензоила, 1% диметиланилина: 1 — 0%; 2 — 20%; 3 — 40%; 4 — 60%; 5 — 80% бензола

ся способность системы к структурообразованию (вследствие увеличения числа обрывов цепи число сшивок в единице объема продуктов полимеризации сократится), максимальная скорость превращения уменьшится

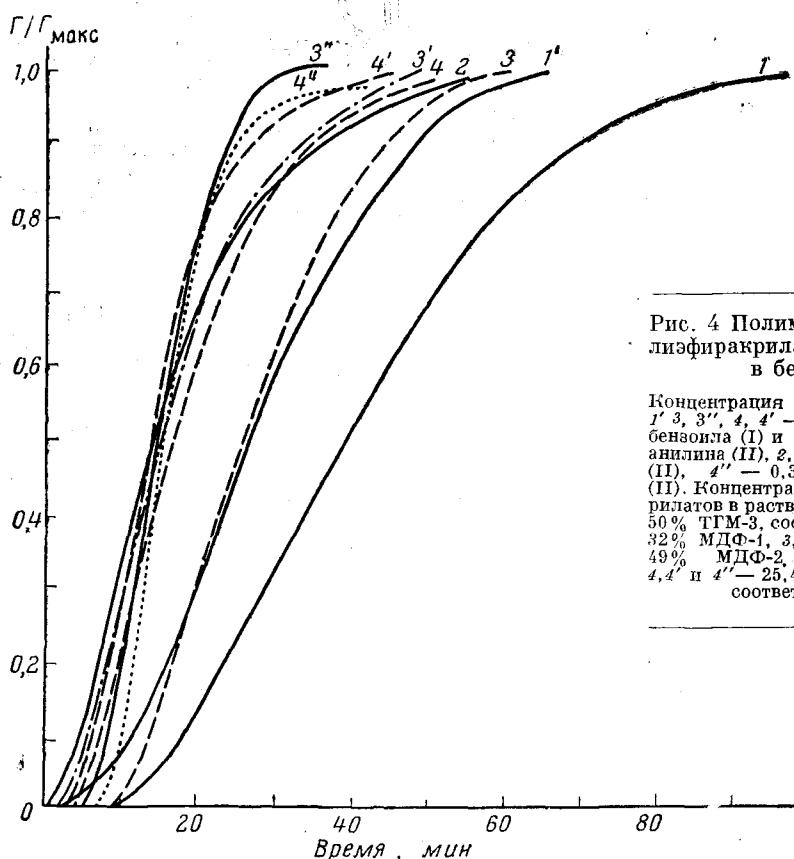


Рис. 4 Полимеризация полизэфиракрилатов при 25° в бензоле.

Концентрация инициатора: 1, 1', 3'', 4, 4' — 0,5% перекиси бензоила (I) и 0,5% диметиланилина (II), 2, 3' — 1% (I) и 1% (II), 4'' — 0,37% (I) и 0,37% (II). Концентрация полизэфиракрилатов в растворе: 1, 1' — 35 и 50% ТГМ-3, соответственно, 2 — 32% МДФ-1, 3, 3' и 3'' — 35, 32 и 49% МДФ-2, соответственно, 4, 4' и 4'' — 25, 43 и 66% МДФ-4, соответственно

даже в том случае, если к моменту достижения ее ингибитор успеет полностью израсходоваться. Таким образом, идеальным ингибитором для систем, способных к трехмерной полимеризации, будет, возможно, более сильный ингибитор, в присутствии которого средняя длина кинетической цепи близка к единице. Действие такого ингибитора будет исчерпывать-

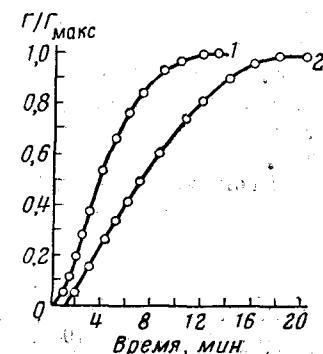
ся начальным периодом превращения. Такой ингибитор не будет портить структуру продукта полимеризации, а следовательно, не будет ухудшать физико-механические свойства изделий из полиэфирных смол. Поэтому поиски «перекрывающихся» ингибиторов для полифункциональных олигомеров необходимо направлять в сторону возможно более сильных ингибиторов, а не слабых, как это иногда делается в настоящее время.

Как показывают опыты, проводившиеся в атмосфере воздуха,  $O_2$  является значительно более сильным ингибитором полимеризации полиэфиракрилатов, чем бензохинон.

**Полимеризация в растворе.** Полимеризацию в растворах проводили при  $20-25^\circ$  в присутствии инициирующей системы перекись бензоила — диметиланилина в атмосфере  $Ar$  или  $CO_2$ . В качестве невязкого растворителя использовали бензол, в качестве вязких однотипных растворителей — триэтиленгликоль и поли-бис-диэтиленгликольфталат.

Рис. 5. Полимеризация ТГМ-3 при  $20^\circ$  в вязких однотипных растворителях

1 — концентрация ТГМ-3 в поли-бис-диэтиленгликольфталате 2,5%, перекись бензоила 0,24%, диметиланилина 0,1%; 2 — ТГМ-3 в триэтиленгликоле 2,5%, перекись бензоила 0,5%, диметиланилина 0,1%



Из рис. 3, видно что с увеличением степени разбавления полиэфира невязким растворителем характер кинетических кривых изменяется: максимальная скорость превращения в более разбавленных растворах достигается при больших глубинах превращения, торможение на глубоких стадиях превращения уменьшается с разбавлением, величина максимальной скорости падает.

На рис. 4 представлены результаты для различных полиэфиров при различных скоростях инициирования и различных степенях разбавления.

Результаты, представленные на рис. 3 и 4, и сопоставление их с результатами, изображенными на рис. 1, позволяет сделать вывод, что разбавление реакционной смеси невязким растворителем уменьшает скорость полимеризации не только вследствие возможного влияния растворителя на скорость отдельных элементарных актов (или же вследствие передачи цепи молекулам растворителя); это уменьшение обусловлено в значительной степени снижением способности системы к структурообразованию и снижением исходной вязкости реакционной системы: чем менее способна полимеризационная система к образованию структуры (вследствие влияния растворителя), тем более длительное время требуется для достижения условий, при которых скорость обрыва цепи лимитируется диффузией.

Как видно из рис. 5, с увеличением вязкости однотипных растворителей скорость полимеризации резко возрастает.

Таким образом, вся совокупность полученных результатов свидетельствует о существенном влиянии физического состояния реакционной системы на протекание трехмерной полимеризации, начиная от самых ранних стадий превращения ( $\sim 5\%$ ) и кончая глубокими, что и обуславливает кинетические особенности полимеризации изученных полиэфиракрилатов.

Авторы выражают благодарность Т. Я. Кефели и Ю. М. Филипповской за предоставление образцов МДФ-1, МДФ-2 и МДФ-4 для кинетических измерений.

### Выводы

1. Термометрическая методика измерения скоростей полимеризации применена к изучению кинетики отверждения ряда полиэфиракрилатов при 20—25° в блоке и в различных (вязких и невязких) растворителях в атмосфере инертного газа ( $\text{Ar}$ ,  $\text{CO}_2$ ) и воздуха, в присутствии ингибитора и без него. В качестве инициатора использована бинарная смесь перекись бензоила — диметиланилинов.

2. Автокатализический характер кинетических кривых указывает на уменьшение скорости диффузии свободных радикалов в реакционной среде в ходе полимеризации, начиная с малых (5%) глубин превращения, что приводит к уменьшению скорости обрыва цепи.

3. При больших глубинах превращения наблюдалось торможение, величина которого зависит от природы исходного полиэфира; это торможение отнесено на счет перехода реакции роста цепи в диффузанную область.

4. Показано, что при обсуждении влияния ингибитора и растворителя на скорость полимеризации полиэфиракрилатов необходимо учитывать влияние их на способность реакционной системы к структурообразованию.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
14 VI 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. R. N o g g i c h, R. S m i t h, *Nature*, **150**, 336, 1942.
2. С. С. Медведев, О. М. Корицкая, Е. Н. Алексеева, *Ж. физ. химии*, **17**, 394, 1943.
3. E. T r o m s d o r f, H. K ö h l e, P. L a g a l l y, *Macromolek. Chem.*, **1**, 169, 1947.
4. G. S c h u l z, G. H a r b o r t h, *Macromolek. Chem.*, **1**, 106, 1947; G. S c h u l z, F. B l a s c h k e, *Z. Elektrochem.*, **47**, 742, 1949.
5. S. M a x M a t h e s o n, E. E. A u e r, E. B. B e v i l a c o u a, E. J. H a g t, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1700, 1951.
6. H. M e l v i l l e, *Z. Electrochem.*, **60**, 276, 1956.
7. А. Н. Праведников, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **109**, 579, 1956.
8. П. С. Шантарович, С. С. Медведев, *Ж. физ. химии*, **23**, 1426, 1949.
9. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Ю. М. Филипповская, Ю. М. Севергин, Высокомолек. соед., **2**, 411, 1960.
10. A. W h i t e, *J. Chem. Soc.*, 1943, 288.
11. А. А. Берлин, Е. Ф. Родионова, А. К. Дабагова, Сборник статей по общей химии, 1953, **2**, 1560.
12. А. А. Берлин, Е. Ф. Родионова, А. К. Дабагова, Сборник статей по общей химии, 1953, **2**, 1954.
13. Г. В. Королев, Б. В. Павлов, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., **1**, 1396, 1959.
14. A. G. E v a n s, O. P o l a n y i, *Nature*, **152**, 738, 1943.
15. L. T o n g, W. K e n y o n, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 1279, 1945.
16. L. T o n g, W. K e n y o n, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1355, 1946.
17. X. C. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, М., 1959 г.

### POLYMERIZATION IN HIGHLY VISCOUS SYSTEMS AND THREE-DIMENSIONAL POLYMERIZATION. I. KINETIC FEATURES OF THE POLYMERIZATION OF SOME POLYACRYLATES

*G. V. Korolev, L. I. Makhonina, A. A. Berlin*

#### Summary

The thermometric method of measuring polymerization rates has been applied to a study of the hardening kinetics of a number of polyacrylates at 20—25° by block copolymerization and in a number of different (viscous and non-viscous) solvents, in an atmosphere of inert gas ( $\text{Ar}$ ,  $\text{CO}_2$ ) and in air, and in the presence and absence of an inhibitor. The binary mixture benzoyl peroxide-dimethylaniline was used as initiator. The results have been interpreted in terms of the effect of structuration on the polymerization kinetics of polyfunctional oligomers.