

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В СИЛЬНО ВЯЗКИХ СРЕДАХ И ТРЕХМЕРНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

IV. ИЗУЧЕНИЕ РЕКОМБИНАЦИИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В ПОЛИЭФИРАКРИЛАТНЫХ СТЕКЛАХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Г. В. Королев, Б. Р. Смирнов, А. Б. Болховитинов

В предыдущих сообщениях были представлены результаты, касающиеся кинетики полимеризации олигомерных полиэфиракрилатов и включающие предварительные данные [1, 2], детальное изучение начальной стадии превращения [3] и механизм автоускорения на ранних и средних стадиях полимеризации [4].

Наша дальнейшая работа была направлена на детальное изучение глубоких стадий полимеризации олигомеров, когда реакционная среда представляет собой уже застеклованную массу (в зависимости от природы полиэфиракрилата стеклование начинается при глубинах превращения 30—60%).

Представляло интерес получение информации об особенностях протекания отдельных элементарных стадий полимеризации в стеклообразных средах по сравнению с жидкими средами. Такая информация необходима и при решении ряда практических вопросов, связанных с регулированием процесса отверждения при формировании изделий из олигомерных полиэфиракрилатов, а также вопросов, связанных со стабилизацией стеклообразных полимеров (в том числе и полиэфиракрилатов), поскольку рациональный подбор стабилизаторов возможен лишь при условии, что имеются сведения о влиянии размера и строения молекул стабилизатора на подвижность их в стеклах и т. д.

В настоящей работе была изучена рекомбинация полимерных радикалов в полиэфиракрилатных стеклах при различных температурах (50—100°). Как уже было отмечено нами в предыдущих сообщениях [1, 2], при полимеризации полиэфиракрилатов происходит стабилизация свободных радикалов, так что, начиная с глубин превращения 20—50% (в зависимости от природы полиэфиракрилата), концентрация долгоживущих радикалов превышает 10^{15} радикалов/г и поэтому может быть непосредственно измерена методом ЭПР.

Методика эксперимента

Экспериментальная установка. Измерение концентрации радикалов производили на серийной установке ЭПР-2-ИХФ [5]. Данная установка позволяет производить съемку спектров через интервалы в 0,5 и 3 мин. Концентрацию радикалов определяли затем графическим интегрированием по сравнению со стандартом дифенилпикролигидразила (ДФПГ).

Для опытов при повышенной температуре в резонатор спектрографа была вставлена проходящая насеквоздука кварцевая трубка диаметром 9 мм*. Нагрев образца осуществляли пропусканием через трубку потока горячего воздуха. Постоянство температуры поддерживали регулирующим мостом МСР-01, включенным в цепь нагревателя воздуха. Система обеспечивала постоянство температуры в пределах $\pm 0,5^\circ$.

Для опытов по фотополимеризации резонатор серийного прибора ЭПР-2-ИХФ был заменен специальным резонатором. Источником света служила лампа СВДШ-

* Помещение в резонатор кварцевой трубы не ухудшало заметным образом его добротности.

250-3, вмонтированная в специальное осветительное устройство с трехлинзовым конденсором. Данная конструкция позволяла создать в центре резонатора освещенность весьма высокой интенсивности без значительных потерь добротности (не более 20%) по сравнению с серийным резонатором *.

Приготовление образцов для полимеризации в случае термоинициирования. Мономер с добавкой инициатора (перекись бензоила или дициклогексилпероксидикарбонат) разливали в стандартные ампулы (стеклянные трубы диаметром около 5 мм). Уровень жидкости во всех опытах был строго постоянным, так как различные части трубок находятся в резонаторе в неодинаковых условиях. Приготовленные образцы хранили в случае необходимости при температуре ниже 0°. Перед полимеризацией образцы размораживали, продували углекислым газом и отпаковывали. Полимеризацию производили непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР при постоянной температуре.

О достаточной стандартности образцов свидетельствует тот факт, что расхождение кинетических кривых «относительное число радикалов — время» для большинства образцов не превышало 3—5%.

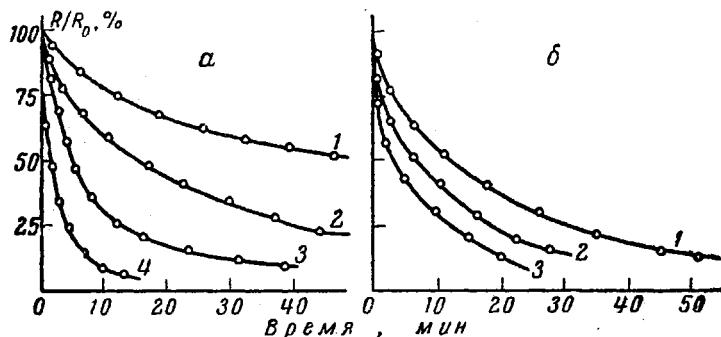


Рис. 1. Кинетические кривые рекомбинации макрорадикалов в полизифирокрилатных стеклах при различных температурах: а — полизифирокрилат МДФ-1; б — полизифирокрилат МГФ-9.

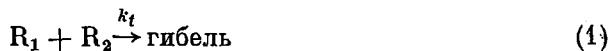
1 — 50°; 2 — 60°; 3 — 70°; 4 — 80°

Фотоинициированная полимеризация. В качестве фотоинициатора мы использовали антрахинон. Так как последний весьма плохо растворим в наших мономерах, то его вводили в виде мелкодисперсного порошка, полученного растиранием антрахинона в агатовой ступке, в количестве 0,1—0,5%. Полученную смесь затем тщательно перемешивали при искусственном освещении. Продувку углекислым газом и отпайку не производили. Полимеризацию вели как в резонаторе спектрометра ЭПР-2-ИХФ, так и вне резонатора в специальном термостате. Источником света в обоих случаях служила лампа СВДШ-250-3 с тепловым фильтром. Расхождение кинетических кривых «относительная концентрация радикалов — время» для аналогичных образцов не превышало и в этом случае 3—5%.

Рекомбинация «уловленных» радикалов. Изучение рекомбинации макрорадикалов производили нагреванием образца полимера в резонаторе спектрометра ЭПР до температуры выше температуры полимеризации. Зависимость «концентрация свободных радикалов — время» дана на рис. 1, а и б.

Результаты и обсуждение

Анаморфозы $1/[R] = f(t)$ для различных полизифирокрилатов представлены на рис. 2, а и б (номенклатуру полизифирокрилатов см. [3]). Линейный характер зависимости $1/[R] = f(t)$ указывает на квадратичный механизм гибели свободных радикалов:



Действительно, интегрируя кинетическое уравнение для реакции (1) — $d[R]/dt = k_t [R]^2$, получим $(1/[R]) - (1/[R_0]) = k_t t$, где $[R_0]$ — концентрация радикалов в момент, принятый за начало отсчета.

* Устройство резонатора и осветителя будет описано нами в специальном сообщении.

По наклону аноморфоз рассчитаны k_t при различных температурах (T), а из температурной зависимости k_t по уравнению Аррениуса определены энергии активации и предэкспоненты; аноморфозы $\lg k_t = f(1/T)$ представлены на рис. 3, а и б. Величины k_t , а также соответствующих энергий активации и предэкспонентов представлены в таблице.

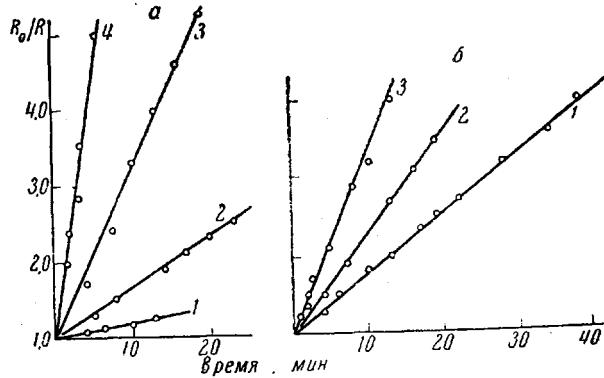


Рис. 2. Аноморфозы кинетических кривых: а — представленных на рис. 1, а, $R_0 = 9,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; б — представленных на рис. 1, б, $R_0 = 2,96 \cdot 10^{-4}$ моль/л:
1 — 50°; 2 — 60°; 3 — 70°; 4 — 80°

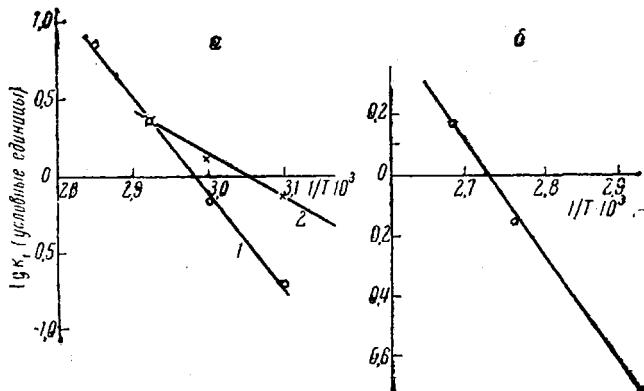


Рис. 3. Определение энергий активации и предэкспонентов рекомбинации макrorадикалов в полизэфиракрилатных стеклах:

а — МДФ-1 (1) и МГФ-9 (2); б — ТГМ-3

Полученные значения k_t для реакции обрыва цепи в полизэфиракрилатных стеклах при высоких глубинах превращения на пять-шесть порядков меньше, чем k_t , оцененные нами ранее [3] для обрыва цепи при глубинах превращения, близких к нулю. Таким образом, путем непосредственных измерений величин k_t показано, что константа скорости обрыва цепи с самого начала превращения, протекающего в диффузионной области [3], в ходе отверждения полизэфиракрилатов падает (вследствие изменения физических свойств реакционной среды — нарастания вязкости и структурообразования) в 10^5 — 10^6 раз и, следовательно, ранее выдвинутое объяснение [1, 2], что причиной автокатализа при полимеризации полизэфиракрилатов служит уменьшение скорости обрыва цепи, является достаточно обоснованным.

Сопоставление величин k_t при одинаковой температуре для изученных полизэфиракрилатов показывает, что скорость рекомбинации макrorадикалов в застеклованной среде падает в ряду МГФ-9 > МДФ-1 > ТГМ-3.

Очевидно, что скорость рекомбинации в полиэфиракрилатных стеклах трехмерной структуры определяется подвижностью отдельных элементов трехмерного каркаса. Поскольку последний построен из олигомерных цепей, входящих в него в качестве элементарных структурных единиц, подвижность отдельных элементов каркаса будет в случае различных полиэфиракрилатов определяться в конечном итоге длиной и гибкостью олигомерных цепей, так как трехмерный каркас в случае всех полиэфиракрилатов построен по одному и тому же типу (путем присоединения к каждому из двух реакционноспособных концов олигомерной цепи по две другие олигомерные цепи) и различается для разных полиэфиракрилатов лишь свойствами элементарных структурных единиц (олигомерных цепей), из которых он построен.

Макрорадикалы в полиэфиракрилатных стеклах представляют собой не что иное, как отдельные сегменты трехмерной структуры (или сегменты, так или иначе «привязанные» к трехмерному каркасу), у которых имеются свободные валентности. Поэтому скорость рекомбинации макрорадикалов, определяемая в условиях сплошной трехмерной структуры подвижностью сегментов последней и, следовательно, длиной и гибкостью составляющих ее олигомерных цепей, является в конечном итоге мерилом структурных особенностей самих олигомерных молекул. Так, если олигомерная молекула содержит связи, около которых возможно свободное вращение, или же какие-либо группы, обеспечивающие большую подвижность олигомерной цепи, скорость рекомбинации макрорадикалов в случае таких олигомеров должна быть повышенной.

Таким образом, измерение скоростей рекомбинации макрорадикалов в трехмерных матрицах является методом непосредственного определения степени подвижности олигомерных молекул (или отдельных групп в них), способных образовывать такие матрицы.

Из стереохимических соображений следует, что наличие простых эфирных мостичных связей ($-O-$) в молекулах полиэфиракрилатов увеличивает гибкость олигомерной цепи. С этой точки зрения молекула МДФ-1, хотя она и мало отличается по длине от молекулы МГФ-9, все же должна быть значительно более жесткой, чем МГФ-9, так как последняя содержит 4—O — мостика, а МДФ-1 — лишь 2. Эксперимент (см. таблицу) действительно подтверждает, что матрица в случае МДФ-1 при одной и той же температуре значительно более жесткая, чем в случае МГФ-9 (величина k_t в случае МДФ-1 в 2,5 раза меньше, чем в случае МГФ-9). В случае ТГМ-3 число—O—мостиков в молекуле полиэфиракрилата такое же, как и в МГФ-1 (два), но в силу того, что длина олигомерной цепи в случае ТГМ-3 значительно меньше, чем в случае МГФ-1, молекула ТГМ-3 весьма жесткая, чем и обусловлена высокая жесткость матрицы (k_t в ~ 40 раз меньше, чем у МГФ-1). При переходе к полиэфиракрилатам с еще более длинной олигомерной цепью, чем у МДФ-1 и МГФ-9 — к МДФ-2 и МДФ-4, скорость рекомбинации макрорадикалов настолько увеличивалась (особенно в случае МДФ-4), что пришлось ограничиться лишь качественными наблюдениями.

Количественная характеристика жесткости матрицы, получаемая путем измерения скорости рекомбинации макрорадикалов, необходима не

Рекомбинация полимерных радикалов в полиэфиракрилатных стеклах (коэффициенты скорости k_t , энергии активации E и предэкспоненты Z)

Температура, °C	k_t , л/мин·сек		
	МДФ-1	МГФ-9	ТГМ-3
50	0,366	4,42	—
60	1,2	7,46	—
70	4,48	13,2	0,412
80	12,5	—	—
90	—	—	0,215
100	—	—	1,07
E , ккал/моль	26,5	12,4	17,1
$lg Z$	17,8	8,9	9,8

Приложение. Образцы готовили фотокимической полимеризацией.

только при рассмотрении вопросов, связанных с обрывом цепи, но также и при выяснении кинетических особенностей реакции роста цепи в застеклованной среде. Действительно, реакция роста цепи на достаточно глубоких стадиях, когда практически во всех олигомерных молекулах прореагировала хотя бы одна из двух метакрильных групп, протекает между макрорадикалами и двойными связями, прикрепленными к трехмерному каркасу. Поэтому частота встреч макрорадикал — двойная связь, определяющая величину константы роста цепи k_p , является функцией подвижности элементов трехмерной структуры, т. е. жесткости полизифиралатной матрицы. Детальное рассмотрение вопроса о влиянии жесткости матрицы на величину k_p будет сделано в следующем сообщении.

Выводы

- При 50—100° методом ЭПР изучена рекомбинация макрорадикалов в полизифиралатных стеклах трехмерной структуры. Определены константы скорости рекомбинации k_t , энергии активации и предэкспоненты.
- Показано, что величины k_t при одинаковых условиях увеличиваются с ростом длины и гибкости олигомерных цепей полизифиралатов, из которых построена трехмерная сетка стеклообразного полимера.
- Установлено, что автоускорение при отверждении полизифиралатов связано с уменьшением величины k_t по ходу превращения от глубин превращения Γ , близких к нулю, до больших Γ , в 10^5 — 10^6 раз.
- Обсуждены кинетические особенности протекания процесса полимеризации в полностью структурированной трехмерной полимеризационной системе.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
19 VI 1961

ЛИТЕРАТУРА

- Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Ю. М. Филипповская, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция 1, стр. 47.
- Г. В. Королев, Л. И. Махонина, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 3, 198, 1961.
- Г. В. Королев, А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Высокомолек. соед., 4, 1520, 1962.
- Г. В. Королев, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 4, 1654, 1962.
- А. Г. Семенов, Н. Бубнов, Приборы и техника эксперимента, 1959, № 1, 195.

POLYMERIZATION IN HIGHLY VISCOUS MEDIA AND THREE-DIMENSIONAL POLYMERIZATION.

IV. INVESTIGATION OF FREE RADICAL RECOMBINATION IN POLYACRYLATE ESTER GLASSES BY THE ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE METHOD

G. V. Korolev, B. R. Smirnov, A. B. Bolkhovitinov

S u m m a r y

Macroradical recombination in polyacrylate-ester glasses of three-dimensional structure has been investigated at 50—100° C. by the EPR method. Determinations were made of the rate constants of recombination k_t , the activation energies and the pre-exponential factors. It has been shown that, all other conditions being equal, k_t increases with growth in length and flexibility of the oligomeric chains of the polyacrylate-esters from which is built the three-dimensional lattice of the glassy polymer. The autoacceleration taking place during hardening of the polyacrylates has been found to be associated with a 10^5 to 10^6 fall in k_t during the course of thereaction on passing from almost zero to high degrees of conversion. The specific features of polymerization kinetics in a completely structurized three dimensional polymerization system have been discussed.