

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том VI

1964

№ 1

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ПОЛИЭФИРАКРИЛАТОВ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ,
ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И ВИСКОЗИМЕТРИИ

*В. И. Бухгалтер, Л. Н. Пирожная, Б. И. Сажин,
Н. И. Сергеева*

В последнее время появился ряд работ [1—3], в которых для изучения процесса блочной полимеризации используются измерения электропроводности. Это оказывается возможным благодаря тому, что значения удельного объемного электрического сопротивления (ρ_v) исходных веществ и продуктов полимеризации существенно различны. В литературе пока нет данных о количественной связи между ρ_v и степенью конверсии полимеризуемого вещества. Установление подобной зависимости имеет принципиальное значение для выяснения возможностей применения метода электропроводности к изучению кинетики полимеризации. В настоящей работе сделана попытка получить соответствующие данные. Для этого изменение ρ_v в процессе полимеризации сопоставлялось с данными о ходе процесса, полученными из измерений количества непредельных связей $C = \bar{C}$, ответственных за полимеризацию, а также с вязкостью. Объектом исследования был выбран технически чистый диметакрилат (бис-триэтиленгликоль)-фталата, изготавляемый промышленностью под маркой МГФ-9.

Применение метода электропроводности для изучения кинетики полимеризации соединений, подобных полизифиракрилатам, особенно интересно, так как образование при полимеризации нерастворимых трехмерных продуктов затрудняет применение для этой цели обычных методов [4, 5].

В качестве инициатора процесса полимеризации при комнатных температурах применяли окислительно-восстановительную систему из 5% гидроперекиси изопропилбензола и 7% нафтената кобальта. Последний применяли в виде 8%-ного раствора в метилметакрилате.

В опытах при 75, 80, 85 и 95° инициирование проводилось с помощью 0,5% перекиси бензоила, вводимой в виде 10%-ного раствора в метилметакрилате.

Методика экспериментов

Подготовка образцов. В полизифир вводили инициатор полимеризации, после перемешивания часть смеси заливали в ячейки для измерений ρ_v и в пробирку вискозиметра, а другую часть смеси использовали для спектроскопических исследований.

Измерения удельного сопротивления. Для измерений удельного объемного электрического сопротивления применяли измерительную ячейку в виде цилиндрического конденсатора. Электроды изготавливали из алюминиевой фольги и с помощью изолирующих шайб из полизитилена монтировали в нижней части обычной пробирки. Для измерения тока ($I \leq 10^{-5} \text{ а}$) применяли тераомметр типа Ф-57 с автоматической записью на ленте электронного потенциометра ЭПП-09; токи $I > 10^{-5} \text{ а}$ измеряли с помощью миллиамперметра типа М-104. На образец подавали напряжение от 60 до 120 в. Измерительную ячейку помещали в термостат и выдерживали при заданной температуре, поддерживаемой с точностью $\pm 0,5^\circ$, до начала из-

мерения в течение часа. Измерения ρ_v при изучении кинетики проводили в 4 ячейках. Погрешность измерений ρ_v не превышала $\pm 15\%$; разброс значений для различных ячеек в одном и том же опыте в начале полимеризации не превышал погрешности измерений, а на конечной стадии доходил до $\pm 30\%$.

Спектроскопические измерения. ИК-спектры поглощения смолы МГФ-9 в области поглощения валентных колебаний C=C винильных групп (область около 1640 cm^{-1}) снимали на двухлучевом спектрометре ИКС-14 с призмой из NaCl. Образец толщиной порядка 20μ (толщина фиксировалась прокладкой из политетрафторэтилена) помещали между окнами из NaCl и во время полимеризации он находился в термостате. Спектры снимали при комнатной температуре, для чего образец периодически вынимали из термостата. Поправку на разнотолщинность образцов вводили по полосе поглощения бензольного кольца.

Величину оптической плотности в максимуме полосы поглощения C=C-групп (с поправкой на рассеяние и отражение образца, взятой в области, где отсутствует поглощение) относили к аналогичной величине исходной смолы и умножали на 100. Таким образом, получали содержание (C) C=C-групп на разных стадиях полимеризации в % от их исходного количества.

Вискозиметрические измерения. Исследуемую композицию заливали в стеклянную пробирку реовискозиметра Геппнера, термостатируемого с помощью ультратермостата. Измерение вязкости (η) проводили через каждые 15 мин. до момента образования студня (точки гелеообразования). Погрешность определения величины вязкости составляла $\pm 5\%$.

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1, *a* приведены зависимости логарифма удельного сопротивления ($\lg \rho_v$) от величины обратной абсолютной температуры ($1/T$) для образцов исходной жидкой и заполимеризованной смолы МГФ-9. Видно, что переход от первого образца ко второму сопровождается существенным возрастанием ρ_v . При комнатной температуре ρ_v возрастает после полимеризации от $10^8 \text{ ом} \cdot \text{см}$ до $1-1.5 \cdot 10^{14} \text{ ом} \cdot \text{см}$. Характерно также, что наклон зависимостей $\lg \rho_v - (1/T)$ для жидкой и полимеризованной смолы различен. Следует отметить, что заполимеризованная смола является твердым стеклообразным продуктом с модулем упругости при сжатии порядка 1650 кГ/см^2 . Величина удельного сопротивления у образцов смолы, предельно полимеризованных при различных условиях, была примерно одинакова и составляла от 1 до $4 \cdot 10^{14} \text{ ом} \cdot \text{см}$. Это показывает, что по величине удельного сопротивления можно приблизительно оценивать завершенность процесса полимеризации смолы МГФ-9.

На рис. 2, *a* представлены зависимости $\lg \rho_v$, значений вязкости и содержания неизрасходованных групп — C=C — полиэфира от времени полимеризации (τ) при комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ$). Из рис. 2, *a* видно, что полимеризация сопровождается увеличением $\lg \rho_v$ и уменьшением C . Кривая $\lg \rho_v - \tau$ имеет S-образный вид с заметными изломами при $\tau = 3,5-4$ и $\tau = 8-9$ час. Первый излом совпадает по времени с резким подъемом на кривой $\eta - \tau$, отвечающим периоду гелеобразования. На кривой $C - \tau$ в период гелеобразования также наблюдается излом, который соответствует $\sim 80\%$ непрореагировавших групп — C=C —. Второй излом кривой $\lg \rho_v - \tau$ соответствует значению C , равному 10–15 %. Затем изменения $\lg \rho_v$ и C в процессе полимеризации происходят со значительно меньшей скоростью.

Период гелеобразования (потеря текучести) в проведенных опытах при комнатной температуре отмечали по положению излома зависимости $\eta - \tau$,

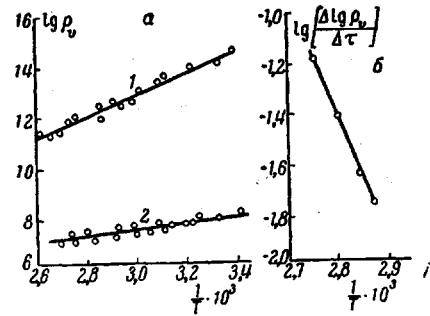


Рис. 1. Зависимость логарифма удельного объемного сопротивления МГФ-9 (а) и $[\lg \Delta \lg \rho_v / \Delta \tau]$ (б) от величины обратной абсолютной температуры.

а: 1 — заполимеризованная смола,
2 — исходная смола

а также визуально по контрольной пробирке. Как показано ниже, время потери текучести по результатам этих наблюдений примерно совпадает со временем, прошедшим с начала полимеризации до первого излома кривой $\lg \rho_v - \tau$. Это показывает, что по положению этого излома можно фиксировать интервал гелеобразования.

	Различные опыты		
Время гелеобразования, час:	6	7—8	4
по контрольной пробирке	6	7	4
по перегибу кривой $\eta - \tau$	6	7	4
Время, прошедшее с начала полимеризации до первого излома графика $\lg \rho_v - \tau$, часы	6	7	4

На рис. 3 изображена зависимость величины $\lg \rho_v$ от соответствующего по времени относительного количества израсходованных групп $-C=C-$, построенная по данным рис. 2, а. Из рис. 3 следует, что $\lg \rho_v$ в процессе полимеризации возрастает прямо пропорционально количеству прореагировавших винильных групп, причем коэффициент пропорциональности примерно постоянен до значений израсходованных групп $C=C$, равных 80—85%, а затем резко возрастает.

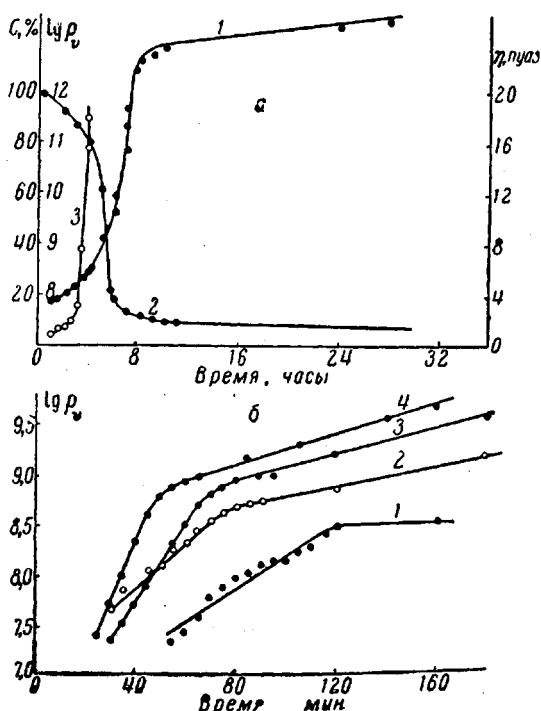


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $\lg \rho_v$, вязкости и относительного содержания связей- $C=C$ от времени полимеризации МГФ-9

а — при 20°: 1 — $\lg \rho_v$, 2 — η (содержание $C=C$ -групп в % от исходного), 3 — η ; б — 1 — 75°, 2 — 80°, 3 — 85°, 4 — 90°

Рис. 3. Зависимость $\lg \rho_v$ от относительного числа прореагировавших связей- $C=C$ МГФ-9 при 20°

Таким образом, величина $\lg \rho_v$ на начальной стадии процесса пропорциональна степени конверсии полимеризуемого вещества; отсюда следует, что наклон зависимости $\lg \rho_v - \tau$ пропорционален скорости полимеризации.

На рис. 2, б приведены зависимости $\lg \rho_v - \tau$, полученные в процессе полимеризации МГФ-9 при 75, 80, 85 и 90°. Начальные участки этих кривых могут быть представлены отрезками прямых. На рис. 1, б дана зависимость логарифма наклона этих участков от величины $1/T$. Видно, что названная зависимость прямолинейна. Это в свою очередь показывает, что скорость полимеризации МГФ-9 изменяется с температурой по экспонен-

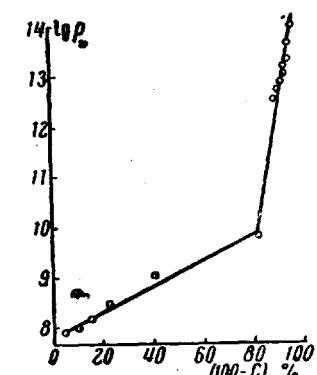


Рис. 3

циальному закону, т. е. может быть описана уравнением Аррениуса. Значение энергии активации, определенное по данным рис. 1, б обычным способом, составляет 23 ккал/моль. Эта величина примерно совпадает со значением энергии активации, получаемым для процессов полимеризации с применением перекиси бензоила [6].

Выводы

1. Для полизифирметакрилата МГФ-9 изменения ρ_s в процессе полимеризации сопоставлены с изменением вязкости и относительной концентрации С = С-групп.
2. На начальной стадии полимеризации значения логарифма удельного сопротивления МГФ-9 пропорциональны степени конверсии. Измерения ρ_s могут быть использованы для изучения кинетики полимеризации, в частности, для оценки завершенности процесса полимеризации и определения энергии активации процесса.
3. В области гелеобразования МГФ-9 наблюдается изменение наклона графика зависимости логарифма удельного сопротивления от времени и по данному излому можно фиксировать гелеобразование.

Научно-исследовательский
институт полимерационных
пластмасс

Поступила в редакцию
23 VIII 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. R. W. Warfield, M. C. Petree, J. Polymer Sci., 37, 305, 1959.
2. J. A. Aukward, R. W. Warfield, M. C. Petree. J. Polymer Sci., 27, 199, 1958.
3. М. М. Халецкий, Б. И. Сухоруков, Высокомолек. соед., 3, 1347, 1961.
4. А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Е. Ф. Исаева, Высокомолек. соед., 1, 957, 1959.
5. Г. В. Королёв, Л. И. Махонина, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 3, 198, 1961.
6. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1959.

POLYMERIZATION KINETICS OF POLYACRYLATEESTERS BY ELECTROCONDUCTIVITY, INFRARED SPECTROSCOPY AND VISCOMETRY

V. I. Bukhgalter, L. N. Pirozhnaya, B. I. Sazhin, N. I. Sergeeva

Summary

The change in specific electroconductivity $1/\rho_s$ during polymerization of dimethylacrylate (bis-triethyleneglycol)phthalate has been compared with change in the relative content of C=C bonds and with viscosity. It has been shown that at the initial stages of the process $\lg \rho_s$ increases proportionately to the number of reacted double bonds. In the gelation range a break occurs in the specific conductivity-polymerization time curve.