

УДК 66.095.265

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В СИЛЬНО ВЯЗКИХ СРЕДАХ
И ТРЕХМЕРНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ**

**VI. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ТРЕХМЕРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
МЕТОДОМ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ПОСЛЕДЕЙСТВИЯ**

Г. В. Королев, Н. Н. Творогов

Ранее [1—4] нами был сделан ряд предположений о механизме трехмерной полимеризации, систематическое изучение которой проводится нами на примере радикально-цепной полимеризации полиэфиракрилатов (ПЭА), являющихся чрезвычайно удобной моделью для изучения такого рода процессов.

Начиная с самых малых глубин превращения, полимеризация ПЭА протекает с автоускорением. На глубоких стадиях полимеризации ПЭА, наоборот, наблюдается резкое автоторможение, которое проявляется тем сильнее, чем более жесткой является молекула исходного ПЭА.

Автоускорение и автоторможение по ходу полимеризации ПЭА были интерпретированы нами в рамках представлений о влиянии возрастания вязкости и структурообразования в реакционной системе на эффективные величины констант обрыва (k_t) и роста (k_p) цепи вследствие уменьшения коэффициентов диффузии (D) макрорадикалов, макромолекул, содержащих непрореагировавшие двойные связи, и молекул ПЭА. При этом предполагалось, что на ранних стадиях превращения, когда в реакционной системе еще много свободных молекул ПЭА, эффективная величина k_t будет падать с ростом глубины превращения значительно сильнее, чем k_p , в то время как на глубоких стадиях полимеризации, когда величина k_t уже близка к нулю, наоборот, k_p будет падать сильнее, чем k_t .

С целью непосредственной проверки выдвинутых предположений, а также с целью детального исследования кинетических параметров отдельных элементарных актов процесса трехмерной полимеризации в зависимости от физико-механических параметров структурированной реакционной системы (матрицы) нами были проведены кинетические измерения фотохимического последействия по ходу полимеризации ряда ПЭА.

В предыдущей работе [5] дано детальное описание установки, предназначеннной для этой цели. В данном сообщении приведены полученные на ней результаты, касающиеся полимеризации ПЭА типа МДФ-1 в блоке и в растворе в высоковязком идеальном разбавителе ИДФ-2 (синтез и номенклатуру олигомеров см. [3]).

Обработка экспериментальных результатов

Обработка экспериментальных результатов с целью определения отношения k_t / k_p и раздельного определения k_p и k_t производилась из совокупности уравнений (1) и (2)

$$\frac{1}{w_t} = \frac{1}{w_{ct}^\Phi} + \frac{k_t \cdot t}{k_p [M]}, \quad (1)$$

$$w_{ct}^\Phi = k_p \sqrt{\frac{w_i^\Phi}{k_t}} \cdot [M], \quad (2)$$

где w_i^Φ — скорость фотоинициирования; t — время, прошедшее с момента прекращения освещения кюветы; $[M]$ — текущая концентрация мономера.

Первое уравнение, легко получаемое из общепринятой трехстадийной схемы процесса полимеризации, описывает текущую скорость (w_t) пост-полимеризации, т. е. скорость полимеризации после прекращения инициирования; второе — квазистационарную скорость (w_{ct}^Φ).

Типовые экспериментальные результаты, представленные на рис. 1, позволяют определить k_t / k_p как $\operatorname{tg} \alpha [M]$, где $\operatorname{tg} \alpha$ — наклон кривой 1 в соответствующих координатах.

Из уравнений (1) и (2) следует:

$$k_p = \frac{(w_{ct}^\Phi)^2 \cdot \operatorname{tg} \alpha}{[M] \cdot w_i^\Phi}, \quad (3)$$

$$k_t = \frac{(w_{ct}^\Phi)^2 \cdot (\operatorname{tg} \alpha)^2}{w_i^\Phi}. \quad (4)$$

Величину w_i^Φ определяли методом эталонирования; с этой целью w_{ct} для фотоинициированной полимеризации сопоставляли с w_{ct} для термополимеризации при той же температуре в присутствии термоинициаторов с известными константами скорости инициирования. В этом случае:

$$w_i^\Phi = w_i^T \left(\frac{w_{ct}^\Phi}{w_{ct}^T} \right)^2, \quad (5)$$

где w_i^Φ и w_i^T — скорости фото- и термоинициирования, а w_{ct}^T и w_{ct}^Φ — стационарные скорости термополимеризации и фотополимеризации соответственно.

Результаты и обсуждение

На рис. 2—6 представлены зависимости $w_{ct} / [M]$, k_t / k_p , k_p , k_t и τ для полимеризации под действием света ($\lambda = 360—460 \text{ мкм}$) ПЭА типа МДФ-1 в блоке * и в 50%-ном растворе в ИДФ-2 в функции от глубины превращения Γ при 20°.

Полученные результаты хорошо согласуются со сделанными ранее [1—4] предположениями относительно причин автокатализа и автоторможения при трехмерной полимеризации, а также с общекинетическими со-

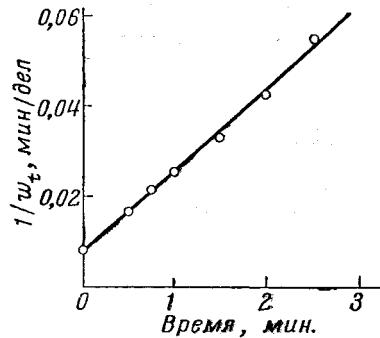


Рис. 1. Зависимость обратной величины скорости фотополимерического воздействия от времени

* Результаты представляют собой усредненные значения из пяти опытов.

образованиями, касающимися радикально-цепных процессов, протекающих в сильно вязких и структурированных средах [6].

На рис. 3—5 видно, что на ранних стадиях полимеризации с увеличением глубины превращения Γ величина k_t уменьшается сильнее, чем k_p . Это легко понять, принимая во внимание, что обрыв цепи при трехмерной полимеризации протекает взаимодействием двух полимерных цепей

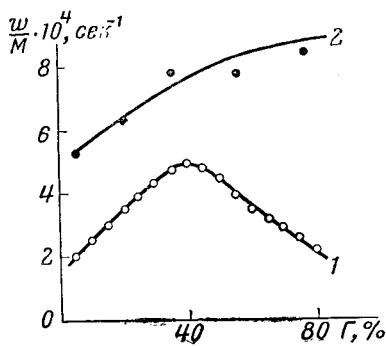


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость приведенной стационарной скорости полимеризации от глубины превращения (Γ) при 20°:
1 — МДФ-1 в блоке; 2 — МДФ-1 + 50 вес.% ИДФ-2

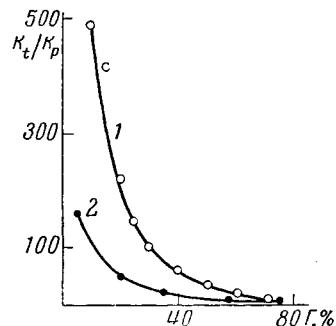


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость отношения k_t / k_p от глубины превращения (Γ) в случае полимеризации МДФ-1 при 20°:
1 — в блоке; 2 — МДФ-1 + 50 вес.% ИДФ-2

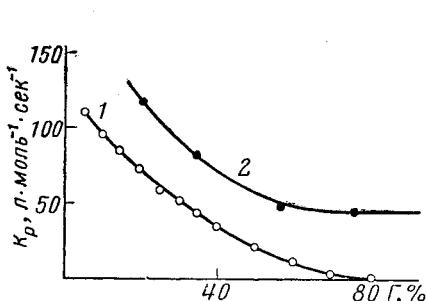


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость k_p от глубины превращения (Γ) в случае полимеризации МДФ-1 при 20°:
1 — МДФ-1 в блоке; 2 — МДФ-1 + 50 вес.% ИДФ-2

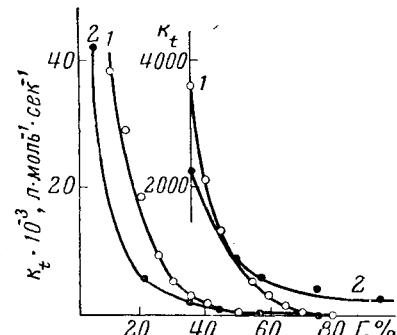


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость k_t от глубины превращения (Γ) в случае полимеризации МДФ-1 при 20°:
1 — МДФ-1 в блоке; 2 — МДФ-1 + 50 вес.% ИДФ-2

$\text{M} \rightarrow \text{R} + \text{M} \rightarrow \dot{\text{R}} \rightarrow$ гибель (1), а рост цепи — взаимодействием двух полимерных цепей $\text{M} \rightarrow \dot{\text{R}} + \text{M} \rightarrow \text{R}$ (2) или же взаимодействием полимерной цепи с исходной олигомерной молекулой $\text{M} \rightarrow \dot{\text{R}} + \text{M} \rightarrow \text{M} \rightarrow \dot{\text{R}}$ (3); символом M обозначена полимерная цепь (или элемент трехмерной сетки), к которой (или к которому) прикреплены свободные радикалы и непрореагировав-

щие двойные связи; в отличие от линейной при трехмерной полимеризации, в реакционной системе имеются не только макрорадикалы, но также и макромолекулы, содержащие двойные связи.

Очевидно, что реакции (1) и (2) более чувствительны к увеличению вязкости реакционной среды, чем реакция (3), поскольку коэффициент диффузии относительно малой частицы М при равных условиях всегда значительно больше коэффициента диффузии макромолекулярных частиц $\text{M}^{\bullet\bullet}$ или M^{\bullet} . Так как на начальной стадии полимеризации в реакционной системе большая часть двойных связей находится в виде М, рост цепи протекает в основном по реакции (3) и, следовательно, эффективная величина k_p должна в меньшей степени, чем k_t , зависеть от величины Γ , определяющей вязкость реакционной системы.

По мере расходования М с ростом Γ возрастает роль реакции (2) и, следовательно, усиливается зависимость k_p от Γ . По достижении определенной величины Γ , когда концентрация М становится достаточно малой, рост цепи протекает практически лишь по реакции (2), полностью идентичной с диффузионной точки зрения реакции (1), и тогда вид функции $k_p = f(\Gamma)$ практически не должен отличаться от $k_t = f(\Gamma)$, а отношение k_t / k_p должно достигнуть предельной величины, т. е. перестать зависеть от Γ , что действительно имеет место (см. рис. 3). В отличие от метилметакрилата, в случае полимеризации которого величина k_p начинает уменьшаться при значительно больших Γ , чем k_t [7], в случае полимеризации ПЭА уменьшение k_p начинается почти с самого начала превращения. Поэтому отношение максимальной скорости полимеризации к начальной w_{\max} / w_0 никогда не превышает для ПЭА десяти (см. рис. 2, а также [3, 4]), в то время как для метилметакрилата w_{\max} / w_0 оно иногда превышает сто [8].

Экстраполяцией кривых 1 и 2 (рис. 4, 5) можно грубо оценить значения k_p и k_t при $\Gamma = 0\%$. Величина $(k_p)_{\Gamma=0}$ лежит в интервале 130—250 $\text{л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$, что в пределах ошибок опытов [7], допускаемых в настоящее время при определении элементарных констант скоростей, хорошо согласуется с величиной $(k_p)_{\Gamma=0}$ для метилметакрилата. Величина $(k_t)_{\Gamma=0}$ для ПЭА в сто раз меньше, чем для метилметакрилата, что удовлетворительно совпадает с величиной, полученной нами ранее [3], и подтверждает ранее высказанное предположение [3] о том, что реакция обрыва цепи в случае полимеризации ПЭА лимитируется диффузией с самого начала превращения (уже при $\Gamma \approx 0\%$); тот факт, что величины $(k_p)_{\Gamma=0}$ в случае ПЭА и метилметакрилата практически совпадают, позволяет сделать вывод, также предполагавшийся ранее [3], о том, что рост цепи в исходной реакционной системе (при $\Gamma = 0\%$) еще не лимитируется диффузией.

Результаты, касающиеся влияния неполимеризационноспособного высоковязкого ПЭА типа ИДФ-2 на полимеризацию МДФ-1, также согласуются с выводами, сделанными ранее [3]. Из рис. 4—6 (кривые 2) видно, что добавка 50% (по весу) ИДФ-2 к МДФ-1 приводит к тому, что на глубоких стадиях полимеризации (при $\Gamma = 50\%$) k_t и k_p уменьшаются с ростом Γ медленнее, чем в отсутствие ИДФ-2, а затем вообще перестают зависеть от Γ , достигая при этом предельных величин. Очевидно, что физические свойства полимеризационной системы, определяющие коэффи-

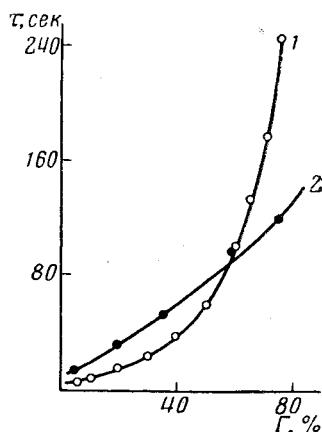


Рис. 6. Изменение времени жизни τ радикалов носителей цепи по ходу полимеризации при 20°:

1 — МДФ-1 в блоке; 2 — МДФ-1 + 50 вес.% ИДФ-2

циент (D) диффузии реагентов, являются в первом приближении функцией числа (m) спивок в единице объема; при больших Γ любое дальнейшее приращение $\Delta\Gamma$ составляет лишь незначительную долю от уже достигнутого Γ (что в равной степени справедливо и в отношении m) и поэтому величины D будут, уменьшаясь, по-видимому, стремиться к предельному значению. Чем меньше концентрация двойных связей в единице объема исходной реакционной среды (чем больше разбавление неполимеризационноспособной добавкой), тем меньше величина Δm , соответствующая равным $\Delta\Gamma$, т. е. скорость нарастания числа спивок в единице объема с увеличением глубины превращения $dm/d\Gamma$ и, следовательно, $dD/d\Gamma$, а отсюда и $dk_t/d\Gamma$ и $dk_p/d\Gamma$, будет уменьшаться при разбавлении ПЭА неполимеризационноспособным агентом. Предварительные результаты, полученные в присутствии еще больших количеств ИДФ-2 (66% по весу), показывают, что в этом случае с ростом Γ от 6 до 80% k_p уменьшается всего в ~ 2 раза, а k_t лишь в ~ 5 раз.

Поскольку вязкость ИДФ-2 более чем в 10 раз выше вязкости МДФ-1 [3], абсолютные величины k_t при недостаточно больших Γ больше при полимеризации МДФ-1 в блоке (ср. кривые 1 и 2, рис. 5).

Величина $dk_t/d\Gamma$, несколько большая при $\Gamma = 10\%$ в случае полимеризации в 50%-ном растворе ИДФ-2, может быть объяснена увеличением длины цепи (а следовательно, и скорости нарастания вязкости с ростом Γ) в более вязких средах (50%-ный раствор МДФ-1) по сравнению с менее вязкими (100%-ный МДФ-1).

Таким образом, полученные результаты согласуются с развиваемыми нами представлениями о влиянии вязкости и структурообразования на кинетику трехмерной полимеризации [1—4, 6, 9—11].

В настоящее время дальнейшая работа проводится нами в направлении установления корреляции вида функций $k_p = f(\Gamma)$ и $k_t = f(\Gamma)$ с природой олигомерных молекул ПЭА, с целью непосредственного изучения зависимости кажущейся реакционной способности макрорадикалов $\text{M} \rightarrow \dot{\text{R}}$ и макромолекул M от их химической структуры при различных физических состояниях реакционной среды (определеных глубиной полимеризации).

Выходы

1. Определены константы скорости роста и обрыва цепи k_p и k_t при 20° в функции от глубины превращения Γ для случая трехмерной полимеризации диметакрилат-бис-(диэтиленгликоль)фталата в блоке и в растворе в высоковязком идеальном разбавителе.

2. Вид функций $k_p = f(\Gamma)$ и $k_t = f(\Gamma)$ обсужден с точки зрения развиваемых представлений о механизме трехмерной полимеризации полизэфирокрилатов как модели радикально-цепных процессов, протекающих в сильно вязких и структурированных средах.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
15 VI 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Ю. М. Филипповская, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь, 1960 г., секция I, 47.
2. Г. В. Королев, Л. И. Махонина, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 3, 198, 1961.
3. Г. В. Королев, А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Высокомолек. соед., 4, 1520, 1962.
4. Г. В. Королев, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 4, 1654, 1962.
5. Н. Н. Творогов, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., 6, 877, 1964.
6. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Химич. пром-сть, 1962, № 12, 12.
7. P. Haydon, H. W. Melville, J. Polymer Sci., 43, 201, 1960.

8. G. M. Burnett, G. L. Duncan, Makromolek. Chem., **51**, 154, 1962.
 9. Г. В. Королев, Б. В. Павлов, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., **1**, 1936, 1959.
 10. Г. В. Королев, Авт. свид. 137304, 1960; Бюлл. изобретений, 1961, № 7, стр. 48; Г. В. Королев. Пласт. массы, 1963, № 3, 51.
 11. Г. В. Королев, Б. Р. Смирнов, А. Б. Болховитинов, Высокомолек. соед., **4**, 1660, 1962.
-

POLYMERIZATION IN HIGHLY VISCOUS MEDIA AND THREE-DIMENSIONAL POLYMERIZATION.

VI. INVESTIGATION OF THE MECHANISM OF THREE-DIMENSIONAL POLYMERIZATION BY THE PHOTOCHEMICAL AFTER EFFECT

G. V. Korolev, N. N. Tvorogov

S u m m a r y

The constants (K_g and K_t) of chain growth and termination have been determined at 20° as a function of the extent of conversion (C) for the case of the three-dimensional polymerization of dimethacrylate-*bis*-(diethyleneglycol) phthalate (I) in block and in the solution of a high-viscous ideal diluent (HID). Beginning with very low C 's, not only K_t , but even K_g decreases with increase in G . In the case of polymerization of I in HID, the dependence of K_g and K_t on C at sufficiently large G values is much less than in the case of block polymerization, and at very high extents of conversion K_g and K_t in general cease to depend upon C . The absolute value of K_t for $C \approx 0\%$ is close to that of K_t for methyl methacrylate (II), whereas K_t is less than one hundredth that of II. From this it follows that from the very beginning of the polymerization of I termination is limited by diffusion of the macroradical in the viscous medium. The results obtained have been discussed in terms of the earlier postulated mechanism of self acceleration at the early stages and self termination at the later stages of polymerization of polyacrylate esters and of the mechanism of radical-chain reactions taking place in strongly viscous and structured media.