

УДК 66.095.26+678.744

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В СИЛЬНО ВЯЗКИХ СРЕДАХ И ТРЕХМЕРНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

VII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТЕЙ ИНИЦИРОВАНИЯ  
В ПОЛИЭФИРАКРИЛАТНЫХ СТЕКЛАХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО  
ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

*Г. В. Королев, Б. Р. Смирнов*

С целью установления детального механизма трехмерной полимеризации, изучаемой нами на примере полимеризации полиэфиракрилатов (ПЭА), предприняты измерения констант скоростей элементарных стадий процесса трехмерной полимеризации ПЭА при различных глубинах ( $\Gamma$ ) превращения. Были определены константы скоростей обрыва  $k_o$  [1] и инициирования  $k_i$  [1] при  $\Gamma \approx 0\%$ , а также  $k_o$  при  $\Gamma \geq 80\%$  [2] и  $k_o$  и  $k_p$  (константа скорости роста цепи) в интервале  $0\% < \Gamma < 80\%$  [3, 4].

В настоящей работе описан метод определения  $k_i$  (и одновременно оценки  $k_o$ ) в ПЭА-стеклах при достаточно больших  $\Gamma$  (при  $\Gamma > 30-50\%$ , в зависимости от природы ПЭА).

### Обоснование метода

Ранее нами были отмечены две особенности полимеризации ПЭА: 1) автоторможение процесса на глубинах превращения менее 100%, не связанные с израсходованием мономера или инициатора [5], и 2) накопление в полимеризационной системе полимерных радикалов в измеримых методом ЭПР концентрациях [2].

Если образец заполимеризованного ПЭА, содержащего инициатор, нагреть в резонаторе ЭПР-спектрометра до температуры  $T_p$ , более высокой, чем температура полимеризации  $T_n$ , происходит вначале резкий рост концентраций радикалов  $[R^\cdot]$ , а затем наступает насыщение и медленный спад  $[R^\cdot]$ , вызванный израсходованием инициатора. Типичные кривые зависимости  $[R^\cdot] - t$  даны на рис. 1.

Нестационарный процесс накопления радикалов при цепном процессе полимеризации описывается уравнением (1) [6]

$$[R^\cdot] = \sqrt{w_n / k_o} \operatorname{th} \sqrt{w_n k_o} \cdot t, \quad (1)$$

где  $w_n$  — скорость инициирования.

По свойству функции  $y = \operatorname{th} x$ , при значениях  $x \leq 0,3$ ,  $y \approx x$  с точностью до единиц в третьем знаке, а при значениях  $x \geq 3$ ,  $y \approx 1$ . Тогда в период процесса, определяемый условием

$$t \leq 0,3 / \sqrt{w_n k_o} \quad (2)$$

(существенно-нестационарный процесс), уравнение (1) можно записать как

$$[\dot{R}] = w_i \cdot t. \quad (2a)$$

Длительность существенно-нестационарного процесса  $t_{\text{сп}}$  можно оценить, если в (2) представить значение  $w_i \approx 10^{-6}$  моль/л·сек (легко достижимая в обычных экспериментальных условиях скорость инициирования) и  $k_o \approx 1 \div 0,1$  моль/л·сек, найденное для ПЭА в работе [2] при  $T = 50^\circ$  и  $\Gamma > 50\%$ . Такая оценка дает величину  $t_{\text{сп}}$  порядка сотен секунд.

По разработанной нами методике измерения концентрации ра-

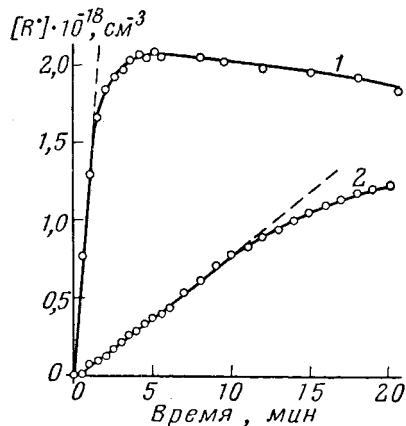


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость концентрации радикалов от времени.

Инициатор — 3% перекиси бензоила, ПЭА — диметакрилат бутиленгликоля,  $\Gamma = 68\%$ ,  $T_n = 70^\circ$ . 1 —  $T_p = 110^\circ$ , 2 —  $T_p = 80^\circ$

Рис. 2. Логарифмическая анаморфоза кривой I рис. 1

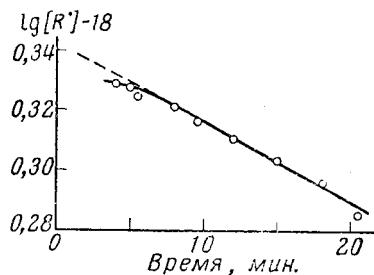


Рис. 2

дикалов можно делать через 30 сек.; таким образом, в течение существенно-нестационарного периода можно получить  $\sim 10$  экспериментальных точек и по наклону линейного участка зависимостей  $[\dot{R}] — t$  определить  $w_i$  (а следовательно, и соответствующую константу  $k_o$ ).

При условии

$$t \geq 3 / \sqrt{w_i k_o} \quad (3)$$

(квазистационарное приближение) уравнение (1) переходит в (3)

$$[\dot{R}] = \sqrt{w_i / k_o}. \quad (3a)$$

Принимая во внимание, что

$$w_i = k_d \cdot f[I_0] \exp \{-k_d t\}, \quad (4)$$

где  $k_d$  — константа скорости распада инициатора;  $f$  — эффективность инициирования;  $[I_0]$  — начальная концентрация инициатора, получим

$$\lg [\dot{R}] = \frac{1}{2} \lg \frac{k_d \cdot f [I_0]}{k_t} - 0,217 k_d t \quad (5)$$

или, вводя обозначения  $A = \frac{1}{2} \lg k_d f [I_0] / k_t$  и  $B = 0,217 k_d$ ,

$$\lg [\dot{R}] = A - Bt, \quad (6)$$

где  $A$  и  $B$  — константы.

Таким образом, по квазистационарному участку зависимости  $[\dot{R}] — t$  можно определить  $k_d$  из наклона анаморфоз  $\lg [\dot{R}] — t$  (рис. 2); сопоставление величин  $k_d$  и  $k_i$  позволяет вычислить  $f = k_i / k_d$ .

## Методика проведения эксперимента

В ампулы диаметром  $\sim 5$  мм помещали 0,05–0,15 г ПЭА, содержащего определенную концентрацию инициатора (1–4 вес. %), запаивали в атмосфере инертного газа ( $\text{CO}_2$ ), а затем проводили полимеризацию ПЭА при возможно более низкой температуре  $T_p$  (при которой за время полимеризации успевает израсходоваться не более 1% введенного инициатора) до предельной глубины превращения  $\Gamma = 50\text{--}70\%$ , которую определяли специальными опытами с той же реакционной смесью при температуре  $T_a$ , проводившимися на термометрической установке [7]. Величина  $\Gamma$  подбиралась такой, чтобы даже при значительном последующем повышении температуры она не изменялась существенно за время опыта.

Приготовленные таким способом образцы, представляющие собой трехмерные полизифиролятные матрицы с содержащимся в них инициатором, помещали затем в резонатор спектрометра, ЭПР-2М-ИХФ, температура которого  $T_p > T_a$  автоматически поддерживалась на заданном уровне  $T_p \pm 1^\circ$  [2], и проводили измерения с целью получения кривых  $[R] - t$ . Величина  $T_p$  должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечить скорость распада инициатора  $10^{15}\text{--}10^{16}$  радикалов в мин., но все же не слишком высокой, чтобы  $t_{\text{сп}}$  не стало меньше 5–10 мин.

Спектр исследованных радикалов ПЭА полностью совпадает с описанным неоднократно спектром радикалов полиметилметакрилата [8] и состоит из 5 + 4 компонент сверхтонкой структуры с величиной расщепления  $\sim 22$  эрстед. Конструктивные особенности использованного спектрометра ЭПР-2М-ИХФ не позволяют записывать подобный спектр без искажения сигнала менее чем за 3 мин. Так как процесс накопления радикалов шел с достаточно большой скоростью, то подобная частота записи была неудовлетворительной.

Как было показано в предварительных опытах, форма сигнала не зависит от глубины и условий полимеризации в использованном интервале температур. В этом случае концентрация радикалов пропорциональна амплитуде сигнала; последнее обстоятельство позволило вместо полного спектра записывать только центральную компоненту с записью сигнала через 0,5 мин. без искажений.

Относительные интенсивности сигнала измеряли по амплитуде центральной компоненты, а абсолютные измерения производили по сравнению со стандартом  $\alpha,\alpha'$ -дифенилпикрилгидразила (ДФПГ) по формуле:

$$n_0 = K - \frac{A_0}{A_c} \cdot n_c,$$

где  $n_0$  и  $n_c$  — число неспаренных электронов в образце и стандарте;  $A_0$  и  $A_c$  — амплитуда соответствующих сигналов;  $K$  — эмпирический коэффициент, учитывающий форму сигналов образца и стандарта.

Значение  $K$  было вычислено методом графического интегрирования спектров и для нашего сигнала было равно 32.

Измерение абсолютной концентрации парамагнитных частиц (в данном случае — свободных радикалов) с точностью, превышающей  $\pm 100\%$  от измеряемой величины, представляет значительные трудности. Большая часть этих трудностей связана с необходимостью сравнения исследуемого образца и стандарта при одинаковых условиях распределения плотности электромагнитного поля внутри резонатора ЭПР-спектрометра.

Например, при резком различии диэлектрических свойств измеряемого образца и стандарта в величину определяемой концентрации парамагнитных частиц вносится систематическая ошибка, не поддающаяся строгому учету. Эта ошибка связана с изменением параметров резонатора (его добротности и коэффициентов связи) при внесении в резонатор образцов полярных веществ. Чтобы избежать ошибки такого рода, мы использовали в качестве диэлектрического разбавителя для стандартов ДФПГ тот же полимер, что и в исследуемых образцах (разумеется, не содержащий свободных радикалов).

Второй возможной причиной ошибок является неодинаковая форма образцов или их различное положение в резонаторе. Ошибки второго рода

устраяли строгой калибровкой трубок для образцов, использованием специальных держателей, фиксирующих положение трубы и оптимальную глубину погружения образцов в резонатор.

Совокупность примененных приемов позволила определить абсолютную концентрацию свободных радикалов с точностью не ниже  $\pm 30\%$  от измеряемой величины в самых неблагоприятных случаях.

Измеренные величины  $k_d$  и  $k_i$  для перекиси бензоила (ПБ) в частично отверженном ПЭА (диметакрилат бутиленгликоля) приведены в таблице. Для сопоставления там же приведены значения  $k_d$  для ПБ в бензоле [9].

Константы скорости инициирования и распада перекиси бензоила

Температура, °C	В отверженном ПЭА, Г=64 %		В бензоле $k_d \cdot 10^6$ , сек <sup>-1</sup>
	$k_i \cdot 10^6$ , сек <sup>-1</sup>	$k_d \cdot 10^6$ , сек <sup>-1</sup>	
80	$11,5 \pm 0,8$	—	36,1
110	$370 \pm 2$	$980 \pm 260$	1030 *

\* Найдено экстраполяцией.

Как видно из таблицы, полученное значение  $k_d$  хорошо согласуется с найденным экстраполяцией по литературным данным для распада ПБ в бензоле. Величины  $k_i$  примерно втрое меньше соответствующих  $k_d$ ; таким образом, величина  $f = k_i/k_d$  находится в интервале обычных значений ( $f = 0,2 - 0,8$ ) для жидкофазных реакций.

Сопоставление литературных и экспериментальных результатов свидетельствует о пригодности разработанного метода для исследования констант скоростей инициирования и распада инициатора.

### Выводы

1. Разработана методика определения скоростей инициирования путем прямого измерения методом ЭПР нарастания концентрации полимерных радикалов, образующихся при акцептировании двойными связями субстрата радикалов инициатора. Методика пригодна для условий, при которых время жизни акцептированных радикалов не меньше сотен секунд.

2. Разработанная методика апробирована на примере распада перекиси бензоила в полизэфираクリлатном стекле с глубиной превращения  $\Gamma > 50\%$ .

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
29 VII 1963

### ЛИТЕРАТУРА

- Г. В. Королев, А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Высокомолек. соед., 4, 1520, 1962.
- Г. В. Королев, Б. Р. Смирнов, А. Б. Болхвгинов, Высокомолек. соед., 4, 1660, 1962.
- Н. Н. Творогов, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., 6, 877, 1964.
- Г. В. Королев, Н. Н. Творогов, Высокомолек. соед., 6, 1006, 1964.
- Г. В. Королев, Л. И. Махонина, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 3, 198, 1961.
- Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Л., 1934.
- Г. В. Королев, Авт. свид. 137304, 1960; Бюлл. изобрет., 1961, № 7, 48; Пласт. массы, 1963, № 3, 51.
- Д. Инграм, Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, Изд. ин. лит., М., 1961.
- P. Hartmann, H. Selers, D. Turuball, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2416, 1947.

## POLYMERIZATION IN HIGHLY VISCOS MEDI A AND THREE DIMENSIONAL POLYMERIZATION

### V. I. DETERMINATION OF THE RATE OF INITIATION IN POLYACRYLATE-ESTER GLASSES BY ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE

*G. V. Korolev, B. R. Smirnov*

#### Summary

A method of determining the rate of initiation of radical polymerization by direct EPR measurement of the concentration of polymer radicals formed in the uptake of initiator radicals by the double bonds of the polymerizing system when the lifetime of the polymer radicals is greater than some hundreds of seconds has been devised. It has been shown that the method can be used for determining the rate of initiation of benzoyl peroxide in polyacrylate — ester glasses when the extent of the reaction is more than 50%. The method also permits of an estimation of the rate termination constant.