

УДК 66.095.26 : 678.744

**КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ
НА БОЛЬШИХ ГЛУБИНАХ ПРЕВРАЩЕНИЯ***

**Г. В. Королев, Б. Р. Смирнов, Л. А. Жильцова,
Л. И. Махонина, Н. Н. Творогов,
А. А. Берлин**

Ранее сообщалось [1, 2], что уже на малых глубинах превращения ($\Gamma < 1\%$) кинетика полимеризации олигоэфиракрилатов ** (ОЭА) является диффузионно-контролируемым процессом. При этих Γ влияние физических свойств (вязкости) реакционной системы на кажущуюся реакционную способность (КРС) ОЭА осуществляется в основном через реакцию рекомбинации полимерных радикалов, обладающую наименьшей истинной энергией активации. Эта точка зрения подтверждена в работе [3], где было изучено изменение констант скорости роста и обрыва цепи в ОЭА в зависимости от Γ .

Представляло значительный интерес исследование связи КРС со структурой ОЭА на больших Γ , когда продукт полимеризации достигает консистенции твердого тела (вязкость выше 10^{13} пуз). В этих условиях не только обрыв, но и рост цепи является диффузионно-контролируемым процессом.

Коэффициент диффузии D , даже для малых молекул, в средах, близких по консистенции к твердому телу, составляет $10^{-11} \text{ см}^2/\text{сек}$ [4]. Это означает, что любой бимолекулярный процесс будет лимитироваться диффузией, если константа скорости этого процесса превышает $10^{-3} \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$. Для метакрилатов при $\Gamma \approx 0$ [3, 5–7] $k_p = 2-7 \cdot 10^2 \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$ и $k_0 \approx \approx 10^7 \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$. Очевидно, что эти процессы полностью контролируются диффузией при больших Γ .

В этих условиях КРС олигомера будет определяться не химическими особенностями строения, а подвижностью и стерической доступностью реакционных центров (радикалов и двойных связей). Так, цепь —С—С— у всех ОЭА идентична; можно предположить, что подвижность и стерическая доступность реакционных центров различных ОЭА будет определяться структурой поперечного (олигомерного) блока.

В данной работе сделана попытка установить связь структуры ОЭА и кинетических особенностей процесса полимеризации при больших Γ .

Исследования проводили по описанной ранее термометрической методике [8, 14].

* 10-е сообщение из серии «Полимеризация в сильновязких средах и трехмерная полимеризация».

** Соединения данной группы известны также под названием «полиэфиракрилаты». Однако этот термин, по мнению авторов, является малоудачным.

Объекты исследования и результаты *

Очистка исходных ОЭА была аналогичной [13]. Кинетически обследованные ряды ОЭА и диметакрилатов приведены в табл. 1 и 2, где ОЭА расположены по возрастанию КРС. В рядах МД, МДФ и МБФ (табл. 1)

Таблица 1
Ряды ОЭА с различным значением n^*

Условное название ряда	Общая фор- мула	Условные названия индивидуальных ОЭА					
		$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 10$
МД	$M(CH_2)_nM$	—	МЭ	МП	МБ	—	МГ
МДФ	$M(D\Phi)_nDM$	МДФ-1	МДФ-2	МДФ-2	МДФ-4	МДФ-5	—
МБФ	$M(B\Phi)_nBM$	МБФ-1	МБФ-2	МБФ-2	—	—	—

Увеличение кажущейся реакционноспособности →

* Условные обозначения. Остатки кислот: М — метакриловый, А — ацетиновый, С — себациновой, С — тиодивадиановой, Ф — фталевой. Остатки спиртов: Б — бутандиола, Г — гександиола, Д — диэтиленгликоля, Е — пентаэритрита, К — глицерина, П — пропиленгликоля, Т — триэтиленгликоля, Э — этиленгликоля.

закономерно изменялась длина поперечного блока при идентичной структуре составляющих элементов. В ряду I оставалась неизменной степень поликонденсации ($n = 1$) и использовался один и тот же гликоль, но варьировалась природа двусосновной кислоты, входящей в состав поперечного блока. В ряду II варьировалась природа гликоля, а в ряду III — основность спирта.

Типичные кинетические кривые для некоторых ОЭА, приведенных в табл. 1 и 2, представлены на рис. 1. Можно видеть, что с увеличением

Таблица 2

Ряды ОЭА с различными остатками двусосновной кислоты
или многоатомного спирта *

Условное название ряда	Условное название и формула членов ряда					
	МДФ-1	МДА-1	МДС-1	МДГТВ-1	—	—
I	МДФДМ	МДАДМ	МДСДМ	МДСДМ	—	—
II	МЭФ-1	МБФ-1	МДФ-1	МГФ-1	МГФ-9	МТФТМ
III	МЭФЭМ	МБФБМ	МДФДМ	МГФГМ	МТФТМ	—
	МПА-1	МТА-1	МЭА-1	—	—	—
	М ₃ ЕАЕМ ₃	М ₂ КАКМ ₂	МЭАЭМ	—	—	—

Увеличение кажущейся реакционноспособности →

* См. примечание к табл. 1.

длины поперечного блока возрастает предельная глубина полимеризации (Γ_{kp}), т. е. увеличивается КРС на глубоких стадиях.

Особенно отчетливо это видно на кинетических кривых в координатах «приведенная скорость ($w / [M]$) — Γ ». На рис. 2 приведены такие же кривые для МБ и МД. При $\Gamma \approx 0$ величины $w / [M]$ для обоих диметакрилатов почти равны, что свидетельствует о равной реакционной способности. При $\Gamma = 35\%$ приведенная скорость полимеризации для МД примерно в 10 раз выше, чем для МБ. Различаются также величины критической глубины полимеризации (Γ_{kp}), при которой наступает автоторможение; для МБ $\Gamma_{kp} \approx 20\%$, а для МД $\Gamma_{kp} \approx 45\%$.

Аналогичное закономерное увеличение КРС на глубоких стадиях превращения (Γ_{kp} и Γ_{pr}) наблюдалось также в рядах МДФ и МБФ с увеличением n , т. е. с ростом длины поперечного блока.

* Авторы приносят глубокую благодарность Т. Я. Кефели с сотр. за предоставление образцов ОЭА, использованных в данной работе.

Влияние химического строения поперечного блока на кинетику полимеризации можно рассмотреть на примере рядов I и II (табл. 2), в которых при практической неизменной общей длине поперечного блока варьировалась природа двухосновной кислоты (ряд I) или гликоля (ряд II). В табл. 2 олигомеры расположены по возрастающей кажущейся реакционной способности на глубоких стадиях.

При рассмотрении рядов I и II можно отметить следующие закономерности: 1) с увеличением длины остатка кислоты или гликоля увеличивается

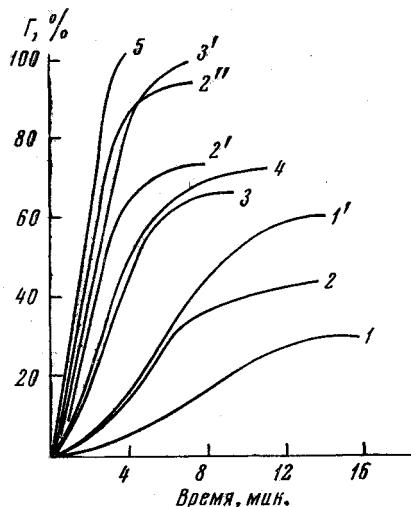


Рис. 1

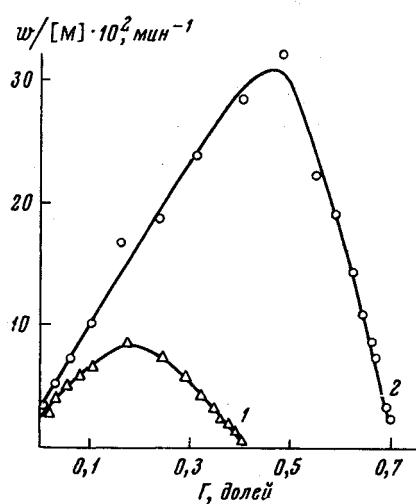


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика полимеризации ОЭА различного типа при одинаковых условиях: 70°, инициатор — 1 вес.% перекиси бензоила (за исключением кривой 5): 1 — МЭ, 1' — МЭФ-1, 2 — МБ, 2' — МБФ-1, 2'' — МБС-1, 3 — МГ, 3' — МГФ-9, 4 — МД, 5 — МДГТВ-1 (инициатор — 0,5 вес.% динитрила азоизомасляной кислоты, что примерно эквивалентно по инициирующей способности 1 вес.% перекиси бензоила)

Рис. 2. Зависимость приведенной скорости полимеризации от глубины превращения. Инициатор — 1 вес.% перекиси бензоила, 70°: 1 — МБ; 2 — МД

ся КРС (ср., например ОЭА МДА-1 и МДС-1; МЭФ-1, МДФ-1 и МГФ-9); 2) введение в поперечный олигомерный блок остатков кислоты или спирта с затрудненным внутренним вращением по связям (например, остатка фталевой кислоты в МДФ-1) снижает КРС (ср. кривые 2' и 2'' на рис. 1); 3) введение группировок, содержащих подвижные связи с низким барьером внутреннего вращения по сравнению с С—С-связью (С—S—С или С—O—С), увеличивает КРС при больших Г (ср. МБС-1 и МДГТВ-1, МГФ-1 и МГФ-9, МБФ-1 и МДФ-1 в табл. 2, а также кривые 2'' и 5 на

O
||
—C—O—C—

рис. 1); 4) введение сложноэфирной группировки —C—O—C— также увеличивает КРС по сравнению с диметакрилатом диола равной длины (ср. кривые 1' и 2 на рис. 1 для МЭФ-1 и МБ соответственно).

Ряд III отличается от разобранных выше рядов тем, что в нем изменяется не длина или свойства поперечного блока, а тип узла трехмерной сетки. Если в остальных рядах —С—С— цепи были соединены поперечным блоком попарно, то в случае МТА-1 и МПА-1, помимо соединения поперечным блоком, —С—С— цепи стянуты в «пучки» по 2 или по 3 через метакрильные группы полиолов. Такое соединение, несомненно, уменьшает подвижность трехмерной сетки. Поэтому КРС в ряду III падает с увеличением числа метакрильных групп в молекуле ОЭА. Резюмируя перечисленные выше экспериментальные особенности процесса полимери-

зации ОЭА при больших Г, можно отметить, что во всех случаях КРС возрастает с увеличением вероятности вращательных (конформационных) переходов в поперечном олигомерном блоке трехмерной сетки.

Обсуждение результатов

Отмеченная выше корреляция энергии внутреннего вращения по связям элементов поперечного (олигомерного) блока и КРС при больших Г не является неожиданной. В начале настоящей работы мы указывали, что ввиду высокой вязкости системы все элементарные акты процесса полимеризации ОЭА при высоких Г являются диффузионно-контролируемыми. Однако трудно представить, что в трехмерных структурах, где нет отдельных макромолекул, а существуют лишь сетчатые агрегаты значительных размеров, может реализоваться в какой-то степени поступательная диффузия. Единственно возможной остается лишь сегментальная (конформационная) самодиффузия за счет внутреннего вращения по связям макромолекулы [9]. Следовательно, на глубоких стадиях можно ожидать четкой корреляции КРС с гибкостью олигомерного блока исходных молекул ОЭА, так как углерод-углеродные цепи всех ОЭА идентичны.

Однако такая корреляция возможна лишь в том случае, если подвижность свободного * мономера (олигомера) определяется упруго-эластическими свойствами полимеризационной среды, а не физическими свойствами самой олигомерной молекулы. Действительно, если определяющим фактором являются упруго-эластические свойства полимеризационной среды, то в рядах полимергомологов ОЭА с последовательно увеличивающейся длиной молекулы КРС при больших Г должна последовательно возрастать, так как возрастает гибкость межузловых цепей (поперечных олигомерных блоков), и соответственно подвижность трехмерной сетки и подвижность любых реакционных групп (двойных связей, радикалов и др.), связанных с сеткой. Именно такие закономерности были экспериментально обнаружены для исследованных нами ОЭА (см. табл. 1, рис. 1, кривые 1—4 и рис. 2).

В тех же рядах олигомергомологов с увеличением длины молекул ОЭА уменьшается диффузионная способность свободного олигомера, так как коэффициент диффузии обратно пропорционален молекулярному весу. Следовательно, если бы диффузия свободного олигомера (который сохраняется в системе вплоть до высоких Г [15]) была определяющим фактором для кинетики полимеризации, то КРС в ряду олигомергомологов должна была бы падать с ростом молекулярного веса.

Приведенные выше экспериментальные данные для рядов олигомергомологов позволяют сделать вывод, что определяющим фактором для КРС при больших Г являются упруго-эластические свойства трехмерной сетки. Это означает, что «свободного», в прямом смысле слова, олигомера в полимеризационной системе на глубоких стадиях практически нет. По-видимому, даже те молекулы олигомера, которые не связаны с трехмерной сеткой химическими связями, оказываются эффективно иммобилизованными частично сформированной трехмерной сеткой. В этих условиях диффузия свободного олигомера лимитируется образованием «дырок» (или вакансий). В свою очередь, образование вакансий в структурированной среде частично отверженного ОЭА будет контролироваться упруго-эластическими свойствами трехмерной сетки. Последние будут определяться двумя факторами — гибкостью поперечного олигомерного блока и густотой сетки (числом спивок в единице объема). Поэтому, чтобы оценить влияние гибкости поперечных цепей, сравнение КРС необходимо прово-

* В случае полиреакционных мономеров и олигомеров в системе, помимо свободного, всегда присутствует связанный мономер (олигомер), у которого прореагировала лишь часть реакционных групп и который связан с трехмерной структурой.

дить при фиксированной частоте спивок. Для оценочного расчета приемлем, что образующаяся при полимеризации сетка идеальна, т. е. в системе присутствует только трехмерный полимер и свободный олигомер. Тогда концентрация спивок может быть представлена выражением:

$$[m] = \Gamma [M_0], \quad (1)$$

где $[m]$ — концентрация спивок при данной Γ , $[M_0]$ — исходная концентрация двойных связей.

Учитывая, что

$$[M_0] = 2 \cdot 10^3 \rho / \mu, \quad (2)$$

где ρ — плотность (g/cm^3), а μ — молекулярный вес, получим, что при равной концентрации спивок для двух ОЭА должно выполняться соотношение:

$$\Gamma_1 / \Gamma_2 = \frac{\rho_2 \mu_1}{\rho_1 \mu_2}. \quad (3)$$

Представляя соответствующие величины, например, для МБ ($\rho = 1,022$, $\mu = 226$) и МД ($\rho = 0,966$, $\mu = 310$), получим $\Gamma_{\text{МБ}} / \Gamma_{\text{МД}} \approx 0,7$, т. е. для исследования влияния структуры поперечного блока величины $w / [M]$ нужно сравнивать при Γ в соотношении 0,7 : 1. Тогда $\Gamma = 35\%$ для МБ соответствует $\Gamma = 50\%$ для МД. На рис. 2 можно видеть, что при этих Γ приведенная скорость полимеризации для МБ в 9 раз меньше, чем та же величина для МД. Аналогичные результаты получены также для рядов МДФ и МБФ: с увеличением длины поперечного блока растет КРС при Γ , соответствующих равному числу поперечных связей в единице объема. Несмотря на идеализированный характер приведенных выше расчетов густоты спивок, эти расчеты, по-видимому, отражают в известной степени соотношение свободный олигомер : полимер в реальных системах, так как было показано, что уже на ранних стадиях при полимеризации ОЭА наблюдается преимущественное образование трехмерных продуктов [2].

Совокупность приведенных данных свидетельствует, что лимитирующей стадией процесса полимеризации ОЭА при больших Γ является самодиффузия за счет конформационных переходов элементов структуры трехмерной сетки. В свете этих представлений понятна также корреляция кинетических параметров и физико-механических свойств отверженных ОЭА. Действительно, на молекулярном уровне физико-механические свойства полимеров определяются теми же самыми конформационными переходами, что и КРС [10]. Кинетические данные настоящей работы позволили составить «ряд кинетической активности» для элементов структуры (остатков кислот и спиртов) олигомерного блока ОЭА [11]. По существу, этот ряд совпадает с рядом механических свойств отверженных ОЭА, составленных из данных элементов [20]. Например, с увеличением КРС при больших Γ возрастает ударная вязкость отверженного ОЭА [16]. Корреляция физико-механических свойств отверженных ОЭА и химической структуры поперечного (олигомерного) блока отмечена также в работах [17—20]. Благодаря этому обстоятельству упомянутый ряд кинетической активности может быть использован как для направленного синтеза, так и для разумного подбора компонентов композиций целевого назначения из готовых ОЭА [11, 20].

Выводы

1. Обследована кинетическая активность при больших глубинах превращения шести рядов олигоэфиракрилатов, различающихся либо по длине олигомерной молекулы, либо по природе остатка кислоты или спирта, либо по числу двойных связей в молекуле при прочих неизменных параметрах.

2. Установлена корреляция между гибкостью поперечного олигомерного блока трехмерной сетки и кажущейся реакционной способностью олигоэфирокрилатов на глубоких стадиях полимеризации.

3. Выдвинуто предположение, что лимитирующей стадией процесса полимеризации в данных условиях является самодиффузия за счет конформационных переходов в элементах трехмерной сетки.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
27 X 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Королев, А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Высокомолек. соед., 4, 1520, 1962.
2. Г. В. Королев, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 4, 1654, 1962.
3. Г. В. Королев, Н. Н. Творогов, Высокомолек. соед., 6, 1006, 1964.
4. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, 1959.
5. G. Schulz, Z. phys. Chem., 8, 284, 1956.
6. P. Hayden, H. W. Melville, J. Polymer Sci., 43, 201, 1962.
7. G. M. Burnett, C. L. Danican, Makromolek. Chem., 51, 154, 1962.
8. Г. В. Королев, Авт. свид. 137304, 1960; Бюлл. изобретений, 1961, № 7, 48.
9. Г. В. Королев, Диссертация, 1965.
10. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. Моск. гос. у-та, 1960.
11. Б. Р. Смирнов, Г. В. Королев, Сб. докл. на Всес. научн.-техн. совещ. по акрилатам, май 1965.
12. М. В. Волькенштейн, Колебания молекул, Гос. изд. технико-теорет. лит., 1949.
13. Г. В. Королев, Л. И. Махонина, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 3, 198, 1961.
14. Г. В. Королев, З. А. Карапетян, Пласт. массы, 1965, № 11, 51.
15. М. М. Могилевич, Диссертация, 1964.
16. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, и др., Пласт. массы, 1964, № 12, 6.
17. А. А. Берлин, О. Г. Сельская, Пласт. массы, 1964, № 11, 10.
18. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели и др., Высокомолек. соед., 1, 951, 1959.
19. А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Е. Ф. Исаева, Докл. АН СССР, 126, 83, 1959.
20. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Химич. пром-сть, 1962, № 12, 42.

KINETICS OF POLYMERIZATION OF OLIGOESTERACRYLATES OF HIGH DEGREES OF CONVERSION

*G. V. Korolev, B. R. Smirnov, L. A. Zhil'tsova,
L. I. Makhonina, N. N. Tvorogov, A. A. Berlin*

Summary

It has been studied the kinetic activity at high conversion degrees of 25 oligoesteracrylates (polyesteracrylates) under the conditions when the polymerizing system is close in consistence to solid. Varying either the length of the oligomeric molecule, or nature of the acid or alkohol residue, or the number of double bonds in the molecule it has been shown that there is correlation between the flexibility of the network and the apparent reactivity of the polymerizing system at given conditions. Selfdiffusion due to conformational changes in tridimentional network is supposed to be the limiting stage at polymerization in highly viscous media.