

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1972

Том (A) XIV

№ 2

УДК 541.64:542.952

**КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОУРЕТАНАКРИЛАТОВ**

*Ю. Л. Спирин, А. Ф. Маслюк, В. В. Магдинец*

Ранее описан синтез и отверждение нового типа полимеризационноспособных олигомеров — олигоуретанакрилатов (ОУА) [1—4], полученных при взаимодействии простых и сложных олигоэфирогликолей, диизоцианатов и монометакрилового эфира этиленгликоля (МЭГ). Было исследовано влияние состава и строения ОУА на физико-механические свойства полиуретанакрилатов (ПУА). По способу отверждения ОУА аналогичны полиэфиракрилатам, а по физико-механическим и химическим свойствам ПУА во многом схожи с полиуретанами. Особенности получения ПУА позволяют сочетать в одном материале поликонденсационные сегменты с полимеризационными, что открывает новые возможности синтеза полимерных материалов с ценными свойствами [4]. Исходя из этого, представляло интерес исследование трехмерной полимеризации ОУА.

**Экспериментальная часть**

ОУА получали взаимодействием предварительно приготовленных и очищенных макродиизоцианатов с избыточным количеством МЭГ в растворе в бензole при комнатной температуре с последующим их выделением путем осаждения *n*-гексаном и сушили в вакууме. Макродиизоцианаты, в свою очередь, синтезировали взаимодействием олигоэфирогликолей (полиоксипропиленгликоль (ПОПГ) с молекулярным весом  $M = 500$ — $2000$ , полидизтиленгликольадипинат (ПДГА),  $M = 1500$ ) с избыточным количеством 2,4-толуилендиизоцианата в среде *n*-гексана. По мере образования макродиизоцианат осаждался из реакционной среды [2]. Некоторые характеристики ОУА приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав и характеристика олигоуретанакрилатов

Состав олигомера	Обозначение олигоуретанакрилатов	M (средний)		$d_{20}^{20}$ ОУА, г/см <sup>3</sup>	$d_{20}^{20}$ ПУА, г/см <sup>3</sup>	$n_D^{20}$ ОУА	Иодное число, гІ/100 г	
		найдено	вычислено				найдено	вычислено
ПОПГ-550 *, 2, 4-ТДИ, МЭГ	ОУА-550 *	1100	1150	1,1337	1,1864	1,5050	45,3	44,2
ПОПГ-1000, 2, 4-ТДИ, МЭГ	ОУА-1000	1550	1600	1,0831	1,1371	1,4905	33,0	32,1
ПОПГ-2000, 2, 4-ТДИ, МЭГ	ОУА-2000	2550	2600	1,0556	1,0819	1,4725	19,9	19,4
ПДГА-1500, 2, 4-ТДИ, МЭГ	ОУАС-1500 **	2100	2150	1,1906	1,2169	1,5025	24,7	24,4

\* Цифра обозначает молекулярный вес олигоэфирогликоля.

\*\* ОУАС-1500 — олигоуретанакрилат, полученный на основе полидизтиленгликольадипинатов.

Полимеризацию ОУА инициировали динитрилом азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК), дважды переосажденным из метанола, и перекисью бензоила (ПБ), переосажденной метанолом из раствора в хлороформе. В первом случае полимеризацию проводили при 55, 65 и 75°, во втором — при 70, 80 и 90° в условиях, исключающих возможность контакта реакционной массы с окружающей средой.

Кинетику полимеризации исследовали дилатометрическим методом при проведении реакции в дилатометре с внутренней подвижной стенкой (диафрагмой) из тонкой полистиленовой пленки, отделяющей ОУА от дилатометрической жидкости (диэтиленгликоля) [5]. Пригодность такого дилатометра для исследования кинетики полимеризации ОУА вплоть до полного завершения процесса подтверждается совпадением контракций ОУА, определенных непосредственно по сокращению объема в ходе реакции и по изменению плотности, а также сравнительным исследованием кинетики отверждения уретанов дилатометрическим и калориметрическим методами.

Вязкость в массе ОУА, ингибиранного ацетатом меди, определяли в вискозиметре типа Уббелоде с диаметром капилляра 3,36 мм.

Гель-точку определяли в дилатометре в процессе полимеризации по прекращению движения стеклянного шарика с железным сердечником, перемещаемого при помощи магнита. Переход к гелеобразному состоянию очень четок и фиксируется как по выходу, так и по времени превращения с точностью 0,5% (в параллельных опытах).

### Результаты и их обсуждение

ОУА из-за своего высокого молекулярного веса и наличия в цепи полярных уретановых групп, способных к проявлению сильных межмолекулярных взаимодействий по водородным связям, имеют высокую вязкость. Значения вязкости, а также энергии активации вязкого течения ОУА в

Таблица 2

#### Вязкость и энергия активации вязкого течения ПОПГ-1400 и ОУА-1000

Олигомер	Температура, °C	Время истечения, сек.	Вязкость, спуз	Энергия активации, ккал/моль
ПОПГ-1400	14	36,0	250	8,6
	29	15,5	110	
	44	8,0	60	
ОУА-1000	14	4524	32 000	17,3
	29	905	6 300	
	44	222	1 550	

сравнении с таковыми для полиоксипропиленгликоля, равного по молекулярному весу ОУА, приведены в табл. 2. Из этих данных видно, что ОУА имеют высокую энергию активации вязкого течения  $E_a = 17,3 \text{ ккал/моль}$ , в то время как для ПОПГ эта величина равна 8,6 ккал/моль.

Таблица 3

#### Основные кинетические параметры полимеризации ОУА в присутствии ДАК

Олигуретан-акрилат	Концентрация инициатора $\times 10^3$ , моль/л	Температура, °C	$v_{\text{пр}} \cdot 10^3$ , $\text{мин}^{-1}$ ( $\Gamma < 5\%$ )	$v_{\text{пр}}^{\text{макс}} \cdot 10^3$ , $\text{мин}^{-1}$	$\Gamma_{\text{кр.}}$ , %	$\Gamma_{\text{пред.}}$ , %
ОУА-550	4,85	65	0,1	1,5	76	85
ОУА-1000	4,85	65	0,08	2,8	80	90
ОУА-2000	4,85	55	0,04	1,9	75	96
	4,85	65	0,11	8,5	85	95
	4,85	75	0,30	22,5	65	96
ОУА-1500	7,5	55	0,80	2,5	75	95
	7,5	65	—	6,5	82	97
	7,5	75	1,3	36	95	98

На рис. 1 представлены кинетические кривые трехмерной полимеризации ОУА в блоке в виде зависимостей глубины превращения  $\Gamma$ , % от времени и приведенной по мономеру скорости полимеризации  $d[M]/[M]dt = v_{\text{пр}}$  от глубины превращения. Из представленных кривых видно, что во всех случаях реакция протекает с четко выраженным ускорением, наблюдающимся практически на всем протяжении полимеризации, начиная с ранних стадий и до высоких глубин превращения. Как показано рядом авторов [6—8], причиной ускорения в подобных системах является гель-эффект.

В табл. 3 приведены рассчитанные из кинетических кривых значения  $v_{\text{пр}}$  в зависимости от глубины превращения, а также критические глубины превращения  $\Gamma_{\text{кр}}$ , %, соответствующие максимальному значению приведенной скорости  $v_{\text{пр}}^{\text{макс}}$  и максимальные глубины превращения  $\Gamma_{\text{пред}}$ , % [9].

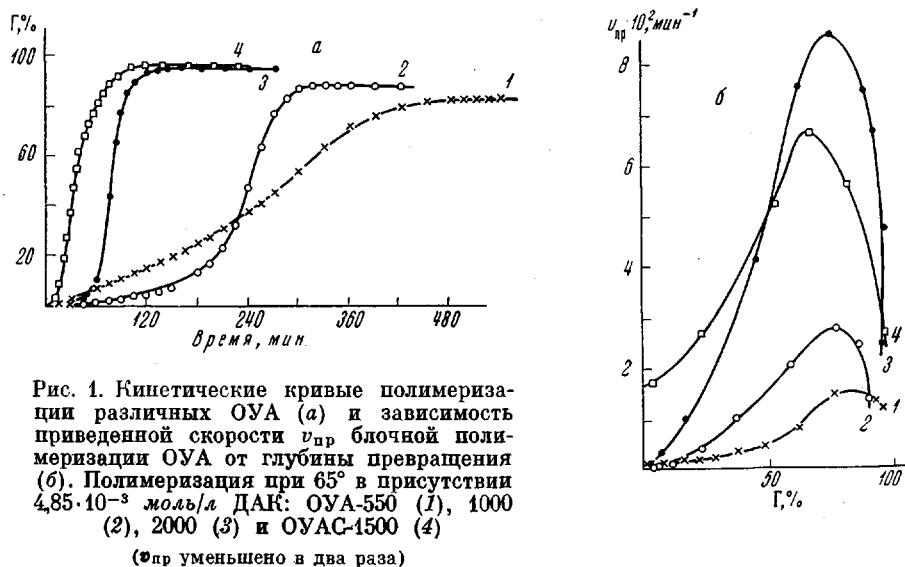


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации различных ОУА (а) и зависимость приведенной скорости  $v_{\text{пр}}$  блочной полимеризации ОУА от глубины превращения (б). Полимеризация при  $65^\circ$  в присутствии  $4,85 \cdot 10^{-3}$  моль/л ДАН: ОУА-550 (1), 1000 (2), 2000 (3) и ОУАС-1500 (4)  
( $v_{\text{пр}}$  уменьшено в два раза)

Анализ кинетических результатов, полученных для ОУА на основе ПОПГ различного молекулярного веса, показывает, что  $\Gamma_{\text{кр}}$ ,  $\Gamma_{\text{пред}}$  и  $v_{\text{пр}}^{\text{макс}}$  возрастают как с увеличением молекулярного веса, так и с повышением температуры реакции и концентрации инициатора. Эти закономерности аналогичны и для олигоэфиракрилатов [10].

Отличительной особенностью полимеризации ОУА на основе ПОПГ является то, что  $\Gamma_{\text{кр}}$  не зависит от молекулярного веса олигомера (рис. 1, б), в то время как для олигоэфиракрилатов наблюдается сдвиг максимума скорости в сторону больших глубин превращения с увеличением молекулярного веса олигомера [10]. Это объясняется тем, что рост вязкости ОУА, вызванный увеличением молекулярного веса олигомера, компенсируется уменьшением физических взаимодействий из-за уменьшения концентрации уретановых групп. Из данных табл. 3 видно, что приведенная скорость полимеризации при  $\Gamma < 5\%$  для ОУА на основе ПОПГ не меняется с изменением молекулярного веса, т. е. скорость полимеризации пропорциональна концентрации винильных связей.

На рис. 2 приведены зависимости скоростей полимеризации от концентрации инициатора, из которых найдено, что порядок скорости полимеризации при глубинах превращения  $\Gamma < 5$  и при  $\Gamma = 40-50\%$  равен 0,6 и 0,7 соответственно. Это указывает на преимущественный обрыв цепей по бимолекулярному механизму с наложением небольшой доли мономолекулярного обрыва. Последнее связано с нестационарностью процесса, обу-

словленного возрастанием вязкости и структурированием системы, приводящей к уменьшению подвижности радикалов и, возможно, к их застreuанию.

Однако несмотря на ограниченную подвижность радикалов, их концентрация в системе невелика и их не удалось обнаружить при полимеризации ОУА-1000 на спектрометре РЭ-1301, имеющем чувствительность  $10^{-11}$  моль/л по дифенилпикрилгидразину.

ОУА на основе ПДГА полимеризуются с более высокой скоростью, чем ОУА на основе ПОПГ (рис. 1) и имеют более высокую энергию активации процесса (табл. 4). Это, по-видимому, следует отнести за счет более высокой вязкости олигомеров.

В отличие от полимеризации монофункциональных мономеров в вязких средах, когда возрастание вязкости в основном уменьшает скорость диффузии макрорадикалов, что приводит к снижению константы скорости обрыва цепи и энергии активации всего процесса [11], при полимеризации ОУА общая энергия активации повышена по сравнению с полимеризацией метилметакрилата (табл. 4), что указывает на необходимость учета изменения скорости диффузии в ходе процесса как макрорадикалов, так и свободных олигомерных молекул, имеющих относительно высокий молекулярный вес. Влияние вязкости на кинетику реакции полимеризации не поддается количественному учету [11, 12]. Приближенно можно полагать, что в изучаемой системе диффузия определяет лишь рост и обрыв цепи и слабо сказывается на реакции инициирования, поскольку размеры радикалов, об-

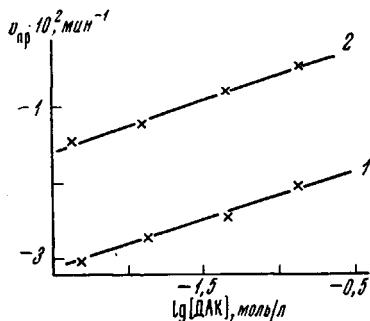


Рис. 2

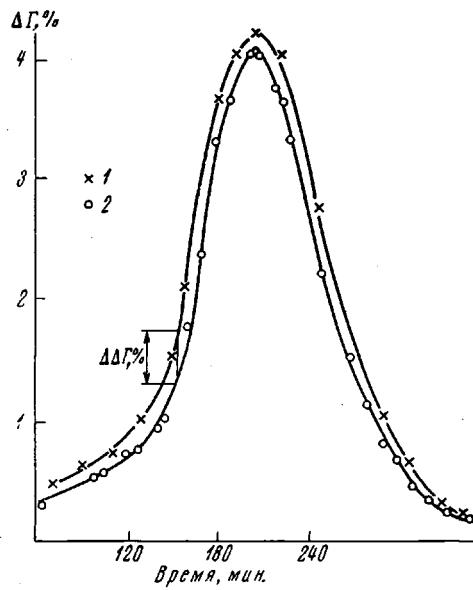


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость  $v_{\text{пр}}$  блочной полимеризации ОУА-1000 при  $\Gamma < 5$  (1) и  $\Gamma = 40-50\%$  (2) от концентрации ДАК

Рис. 3. Зависимость выхода полимера от времени при фотоимпульсном инициировании (20 импульсов за 190 сек.) без сетки (1) и с сеткой (2), имеющей коэффициент пропускания 0,33 в присутствии ДАК. Выход полимера определяли через каждые 7 мин.

разующихся при распаде инициатора, малы. Следовательно, общая энергия активации процесса  $E$  определяется выражением

$$E \approx E_p^n + \frac{1}{2}(E_i^o - E_o^n),$$

где  $E_p^n$ ,  $E_o^n$  — энергии активации диффузии соответствующих радикалов,  $E_i^o$  — энергия активации инициирования, равная для ДАК 30,8 ккал/моль [12]. Используя полученные данные для  $E$  (табл. 4), а также полагая, что  $E_p^n \ll E_o^n$ , при  $E = 28,5$  ккал/моль имеем для  $E_p^n \sim 26$  ккал/моль. Это зна-

Таблица 4

## Энергия активации полимеризации олигоуретанакрилатов

Олигоуретан-акрилат	Инициатор	Концентрация инициатора с · 10 <sup>3</sup> , моль/л	$E_{\text{эфф}},$ ккал/моль (при $\Gamma = 40-50\%$ )	$(E_p - \frac{1}{2} E_0)^*,$ ккал/моль (при $\Gamma = 40-50\%$ )	$(E_p - \frac{1}{2} E_0),$ ккал/моль (при $\Gamma \rightarrow 0$ )
ОУА-1000	ПБ	20,0	28,3	13,3	—
ОУА-2000	ДАК	4,85	28,5	13,1	—
ОУАС-1500	ДАК	7,5	34,2	18,8	11,4

\* Принято  $E_0 = 30\,800$  ккал/моль для ДАК и  $30\,000$  ккал/моль для ПБ [12].

чение (учитывая, что энергия активации вязкого течения ОУА  $\sim 17$  ккал/моль (табл. 1), а определение  $E$  проводили при  $\Gamma = 40-50\%$ , когда система структурирована) характерно для подобного рода полимерных систем и подтверждает значительное влияние вязкости на реакции роста и обрыва цепи.

Сложность системы из-за неопределенности скорости инициирования не позволила хотя бы приблизительно определить величину  $k_p / k_o^{0,5}$ . Для суждения об изменении констант было определено отношение  $k_p / k_o$  в ходе процесса. Эту величину определяли с помощью метода флемфотолиза, позволяющего получать данные независимо от скорости инициирования [13].

Влияние нестационарности процесса полимеризации учитывали графически по зависимости скорости процесса от времени, как это видно из рис. 3. Ниже приведены данные по  $k_p / k_o$  для ОУА, рассчитанные по формуле

$$\frac{\Delta\Delta\Gamma, \%}{20(100 - \Gamma_{\text{тек.}} \%)} = \frac{k_p}{k_o} \ln \frac{I_1}{I_2},$$

где  $I_1$  и  $I_2$  — интенсивности световых вспышек,  $\Delta\Delta\Gamma, \% = (\Delta\Gamma_{I_1} - \Delta\Gamma_{I_2})$  — разность выходов полимера при разных интенсивностях вспышек, 20 — число световых вспышек в одном измерении.

Выход, %	4	7	20	55	85	90
$(k_p/k_o) \cdot 10^4$	0,5	0,7	4,0	2,5	8,0	10

Видно, что  $k_p / k_o$  возрастает с глубиной процесса, причем ее значение даже для начальных стадий выше, чем для полимеризации метилметакрилата ( $k_p / k_o = 0,2 \cdot 10^{-4}$  [12]), что также свидетельствует о меньшей подвижности радикалов по сравнению с метакрилатной группой.

Кинетические особенности полимеризации симметричных дивинильных соединений, таковыми являются ОУА, могут в значительной степени определять структуру и свойства трехмерной сетки полимера. Теория гель-эффекта для этих систем приводит к выражению [14, 15]

$$\rho_c = \frac{1-a}{2a(f-1)},$$

где  $\rho_c$  — доля превращений винильных связей в гель-точке,  $f$  — число винильных групп в соединении,  $a$  — вероятность роста цепи.

Гель-точка при полимеризации ОУА-1000 в массе и в 20%-ном растворе в толуоле при  $65^\circ$  оказалась соответственно равной 5 и 45%. При условии, что винильные группы олигомера кинетически независимы друг от друга (т. е.  $f = 2$ ), значения  $a$  на основании приведенной выше зависимости равны 0,9 и 0,53 соответственно. Эти значения  $a$  при рекомбинационном механизме обрыва полимеризующихся цепей соответствуют степеням полимеризации, равным 21 и 3,2. Если допустить, что элементарными реакциями трехмерной полимеризации являются инициирование с эффектив-

ностью 0,7, рост и обрыв цепи по рекомбинационному механизму, то степень полимеризации, вычисленные при выбранных условиях реакции как отношение расхода мономера к расходу инициатора, оказываются равными при полимеризации в массе 700 и при полимеризации в растворе 1000 (молей винильных связей / 0,7 молей инициатора), что значительно превышает степени полимеризации, определенные по гель-точке. Эти расхождения могут быть вызваны или уменьшением степени полимеризации за счет передачи цепи, или возрастанием реакционной способности второй винильной связи из-за ограничения подвижности по мере полимеризации олигомера по одной винильной связи, что может обусловливать образование циклов в цепи. В первом случае происходит уменьшение  $\alpha$  из-за наличия реакций передачи цепи, во втором — кажущееся уменьшение величины  $f$ . Различие в значениях  $\alpha$  при полимеризации в массе и в растворе говорит о возможности присоединения олигомера обеими винильными группами в одну растущую цепь, т. е. об образовании циклов в молекулярной цепи, поскольку гель-точка в растворе наступает при значительно больших губинах превращения, чем в массе. В действительности, видимо, эти два процесса протекают параллельно и обусловливают сложную структуру трехмерной сетки полимера, имеющей в своем составе замкнутые циклы и большие расстояния между узлами сшивок, чем это следует из прямого расчета [9].

## **Выходы**

1. Исследована кинетика трехмерной полимеризации олигоуретанакрилатов (ОУА) и найдено, что процесс протекает нестационарно. Определены некоторые параметры системы: порядок по мономеру (1,0), порядок по инициатору (0,6), отношение  $k_p / k_o$  в зависимости от глубины процесса, общая энергия активации и энергия активации вязкого течения олигомеров.
  2. Особенностью изучаемых систем является повышенная энергия активации процесса, вызванная высоким молекулярным весом ОУА и высокой вязкостью системы.
  3. Зависимость положения гель-точки от глубины превращения в масце и в растворе свидетельствует о протекании реакции передачи цепи или циклизации олигомера в ходе отверждения ОУА.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР Поступила в редакцию  
6 VII 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Л. Спирин, Ю. С. Липатов, В. В. Магдинец, Л. М. Сергеева, Т. Т. Савченко, Л. Н. Виленская, Высокомолек. соед., А10, 2116, 1968.
  2. А. Ф. Маслюк, В. В. Магдинец, А. Р. Рудько, Н. И. Щепеткина, Ю. Л. Спирин, Сб. Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны), изд-во «Наукова думка», 1970, № 6, стр. 57.
  3. В. В. Магдинец, А. Ф. Маслюк, А. Р. Рудько, Ю. Л. Спирин, Сб. Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны), изд-во «Наукова думка», 1971, № 8, стр. 3.
  4. Ю. Л. Спирин, В. В. Магдинец, А. Ф. Маслюк, Л. Н. Виленская, А. Р. Рудько, Авт. свид. 273424, 1970; Бюлл. изобретений, 1970, № 20.
  5. А. Ф. Маслюк, С. А. Зубко, В. В. Магдинец, Сб. Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны), изд-во «Наукова думка», 1971, № 8, стр. 81.
  6. E. Trommsdorff, Colloquium on high polymers, Freiburg, B.I.O.S., Final report, 17, 14, 1944.
  7. Г. В. Королев, Л. И. Махонина, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 3, 198, 1961.
  8. R. G. W. Norrish, R. R. Smith, Nature, 150, 336, 1942.
  9. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, изд-во «Наука», 1967.
  10. А. А. Берлин, А. Г. Кондратьева, Э. С. Панкова, Н. Г. Матвеева, Э. С. Мамедова, Высокомолек. соед., А11, 276, 1969.
  11. Г. Гладышев, К. Гибов, Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования, Изд-во АН КацССР, 1968.

12. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.
  13. Ю. Л. Спирин, Т. С. Яцимирская, Ж. теорет. и экспер. химии, 4, 849, 1968.
  14. Т. Альфрей, Механические свойства высокополимеров, Изд-во иностр. лит., 1952, стр. 322.
  15. K. Fukui, T. Gamabe, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 1862, 1969.
- 

## POLYMERIZATION KINETICS OF OLIGO(URETHANE ACRYLATES)

*Yu. L. Spirin, A. F. Maslyuk, V. V. Magdinets*

### Summary

The investigation of the kinetics of three-dimensional polymerization of oligo(urethane acrylates) (OUA) has shown it to be a non-steady state process. Some parameters of the system have been determined: order with respect to monomer (1,0) and initiator (0,6), the ratio  $k_p / k_o$ , the total activation energy, the activation energy of viscous flow of oligomer, the position of the gel point during polymerization in bulk and in solution. The specific features of polymerization of OUA are: high activation energy and a higher gel point value which is due to high molecular weight of OUA, high viscosity of the system and significant contribution of the chain transfer reaction or the cyclization of oligomer to the overall reaction.

---