

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

№ 11

1975

УДК 541.64:542.952.6

О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПЛЕНКАХ

*М. М. Могилевич, Г. А. Суханов, Г. В. Королев,
Н. А. Суханова*

Методом циркуляционной волюметрии исследована кинетика окислительной полимеризации олигоэфиракрилатов в пленках. Установлен автокаталитический характер процесса и зависимость кинетики от толщины пленки, парциального давления кислорода и глубины превращения. Показано, что в ходе полимеризации осуществляется переход из кинетического режима процесса в диффузионный. Для интерпретации найденных закономерностей представления о влиянии консистенции среды на элементарные реакции роста и обрыва цепи оказались недостаточными. В этой связи детально рассмотрена модель послойного развития окислительной полимеризации в пленке с учетом градиента концентрации кислорода по толщине последней.

Трехмерная окислительная полимеризация, составляющая химическую основу пленкообразования непредельных соединений, изучена мало [1]. В настоящей работе исследована кинетика окислительной полимеризации в пленках на примере олигоэфиракрилатов (ОЭА) с целью выяснения некоторых особенностей механизма процесса.

Объектами исследования служили диметакрилат-бис-(тиленгликоль)-(МЭА), тетраметакрилат-бис-(триметилолпропан)-(МТПА) и гексаметакрилат-бис-(пентаэритрит) адипинат (МПА). Условия получения, очистки и характеристики ОЭА приведены в [2]. Полимеризацию ОЭА проводили в пленках толщиной 15–80 мкм на алюминиевых подложках в диапазоне температур 65–100° при парциальном давлении кислорода $P_{O_2}=160$ и 750 тор. Скорость инициирования w_i , обеспечиваемая введением окислительно-восстановительной системы постоянного состава (0,55%, 1,1'-бис-гидропероксидициклогексилперекиси и 0,058% нафтената кобальта, считая на металл), при 65, 80 и 100° составляла $8,2 \cdot 10^{-6}$, $2,0 \cdot 10^{-5}$ и $6,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л·сек соответственно. Кинетику поглощения кислорода исследовали методом циркуляционной волюметрии [3], позволяющим непрерывно измерять количество кислорода, потребляемого в процессе окислительной полимеризации.

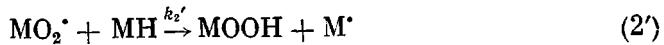
Типичные кинетические кривые поглощения кислорода при полимеризации ОЭА в пленках представлены на рис. 1, а типичная зависимость w_{O_2} — время — на рис. 2. Влияние строения ОЭА проявляется в том, что с ростом молекулярной функциональности и разветвленности олигомеров при прочих равных условиях w_{O_2} растет, а предельные глубины превращения убывают (рис. 1).

Наблюдается удовлетворительное соответствие вычисленных по результатам окислительной полимеризации ОЭА в блоке и экспериментально найденных скоростей потребления кислорода теми же олигомерами при пленкообразовании (табл. 1). Это показывает, что окислительная полимеризация при пленкообразовании на глубинах превращения Γ_{O_2} , близких к нулю, протекает как сополимеризация с кислородом по схеме





за отрывом водорода по реакции



можно пренебречь. Изменение отношения скоростей реакций (2) и (2') с глубиной превращения по двойным связям Γ_{dv} можно оценить по известным величинам $k_2/k_6^{1/2}$ и $k_2'/k_6^{1/2}$ *. В принятых условиях значения Γ_{dv} , начиная с которых выполняется соотношение $w_{O_2'}/w_{O_2} \leq 0,1$, составляют 85–95 %. Это означает, что практически на всем протяжении пленкообразования реакция отрыва водорода (2') идет с гораздо меньшей скоростью по сравнению с реакцией присоединения его по двойным связям (2).

Автокаталитический характер окислительной полимеризации обусловлен, вероятнее всего, консистентными изменениями среды в результате накопления полимерных продуктов. До гель-стадии полимеризации в период развития автоускорения носителями пероксидных радикалов являются растворимые полимеры [5] с длиной полимерной цепи 10–25 олигомерных звеньев, коэффициент поступательной диффузии которых не превышает $10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$ [6]. В этих условиях квадратичный обрыв должен контролироваться диффузией, и становится вероятным автоускорение по типу гель-эффекта **. Отмечаемое на малых Γ_{O_2} увеличение w_{O_2} в ряду МЭА, МТПА, МПА (табл. 1) обусловлено, таким образом, диффузионным контролем реакции обрыва на пероксидных радикалах [4].

Однако экспериментальные данные свидетельствуют, что специфика окислительной полимеризации не исчерпывается тривиальным развити-

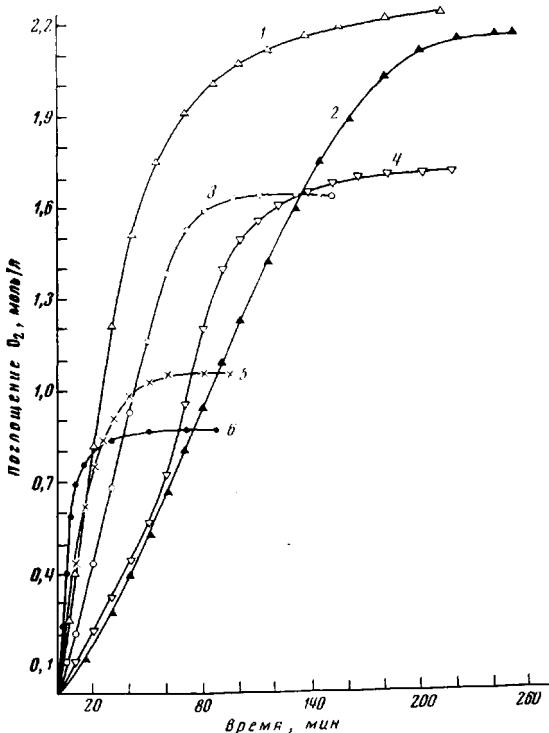


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода при полимеризации МЭА (1, 2), МТПА (3, 4) и МПА (5, 6) в пленках толщиной 35 мкм при 100 (1), 80 (2, 3, 6) и 65° (4, 5)

* Величины $k_2/k_6^{1/2}$ ОЭА представлены в [4], а значения $k_2'/k_6^{1/2}$ для полиэтиленгликольадипината, моделирующего олигомерные цепи МЭА, МТПА и МПА, составляют $0,5 \cdot 10^{-5}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ ($\text{л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$)^{1/2} при 80 и 90° соответственно.

** Накопление в процессе окислительной полимеризации ОЭА полимерных перекисей и гидроперекисей [2], казалось бы, оставляет возможность объяснения автокатализа вырожденным разветвлением на перекисных продуктах. Однако определение скоростей инициирования показало, что до начала трехмерной полимеризации в пленках выполняется условие $\omega_{k^*} \ll \omega_{k^0}$, где ω_{k^*} и ω_{k^0} – текущая и начальная скорости инициирования соответственно.

Таблица 1

Вычисленные и экспериментально найденные скорости окислительной полимеризации ОЭА *

ОЭА	w_{O_2} (моль/л·сек) при $T, ^\circ C$					
	65		80		100	
	найдено	вычис-лено	найдено	вычис-лено	найдено	вычис-лено
МЭА	0,4	0,6	1,5–2,2	2,2	6,0–6,7	8,0
МТПА	1,6–2,4	1,5	3,0–4,3	5,0	11,0–13,0	19,0
МПА	3,0–5,0	2,5	10,0–12,0	8,0	—	—

* Найденные w_{O_2} получены экстраполяцией кривых w_{O_2} — время (t) к значениям $t \rightarrow 0$ (рис. 2), вычисленные из $w_{O_2} = k_2/k_4^{1/2} [M] w_H$. Значения $k_2/k_4^{1/2}$ взяты из работы [4], $[M]$ рассчитана, а величины w_H определены эталонированием.

ем автокатализа по механизму гель-эффекта. Обнаруживается существенная зависимость кинетики процесса от толщины пленки (рис. 2) и парциального давления кислорода в газовой фазе (рис. 3, a), а именно, степень автокатализа и предельные глубины превращения, как правило, находятся в обратной зависимости от толщины пленки и увеличиваются с ростом P_{O_2} (рис. 2, 3, a). В ряде случаев наблюдаются совпадающие

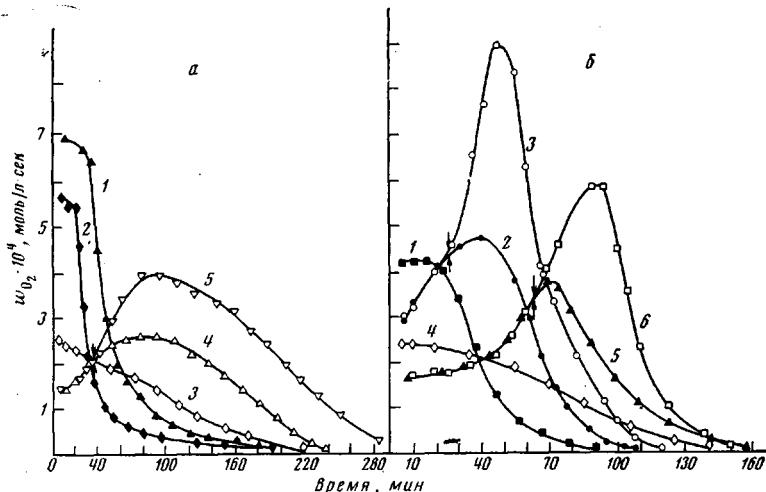


Рис. 2. Изменение скоростей окислительной полимеризации в пленках МЭА (a) и МТПА (б). Стрелками отмечено начало гелеобразования ($\Gamma_t = 1 - 3\%$):

a: 1, 2 — 100; 3—5 — 80°, толщина пленки, мм: 1, 4 — 35, 2, 3 — 80, 5 — 15;
6: 1—3 — 80, 4—6 — 65°, толщина, мкм: 1, 4 — 80, 2, 5 — 35, 3, 6 — 15

участки кривых для пленок, различающихся толщиной (кривые 4 и 5 — рис. 2, a; 5 и 6, 2 и 3 — рис. 2, б) и P_{O_2} (рис. 3, a), причем с увеличением P_{O_2} протяженность таких участков возрастает. В пленках толщиной 80 мкм фактически с начала измерения реакция оказывается чувствительной к P_{O_2} и толщине пленки (рис. 2, 3, a).

Перечисленные экспериментальные факты невозможно интерпретировать, не прибегая к модели послойного развития окислительной полимеризации в пленке. В момент времени $t=0$ концентрация кислорода одинакова во всех слоях пленки и определяется его растворимостью в олигомере в заданных условиях. С началом по-

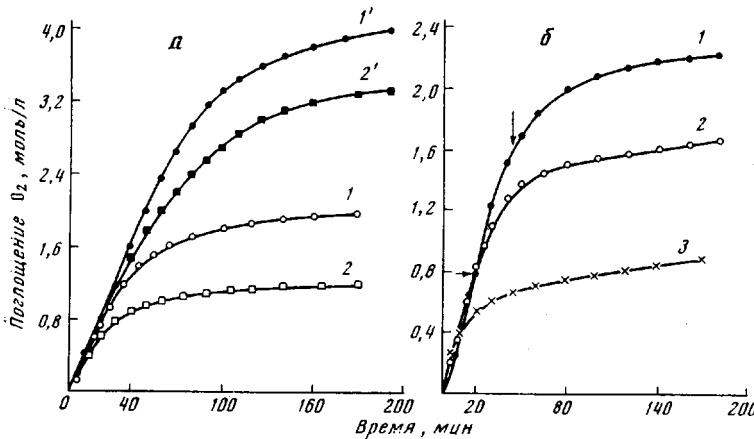


Рис. 3. Кинетические кривые поглощения кислорода при полимеризации МЭА в пленке при 100°:

а: 1, 1' — 35, 2, 2' — 80 мкм; P_{O_2} , тор: 1, 2 — 160, 1', 2' — 750; б — при исходном содержании трехмерного полимера (Γ_t): 1 — 0; 2 — 30; 3 — 90%; толщина пленки 35 мкм. Горизонтальная стрелка — $\Gamma_t < 1\%$, вертикальная — $\Gamma_t = 30\%$

лимитации в результате расходования кислорода возникает диффузионный поток кислорода из атмосферы в пленку. Изменение $[O_2]$ в i -м слое на глубине l_i от поверхности пленки определяется по разности расхода кислорода w_{O_2} и его диффузии w_D в i -й слой. Величина w_D обратно пропорциональна квадрату расстояния от поверхности до i -го слоя и определяется величинами градиента $[O_2]$ и коэффициента диффузии D_{O_2} [7], который в рассматриваемом случае является функцией вязкости реакционной среды η . Начиная с некоторого значения Γ_{dv} , зависящего от удельной функциональности олигомера, толщины пленки, парциального давления кислорода над ней и скорости инициирования, в слое субстрата, максимально удаленном от поверхности, неизбежно возникнет ситуация, когда w_{O_2} будет лимитироваться скоростью диффузии кислорода в пленку. Неизбежность обусловлена тем, что при консистентных изменениях среды с накоплением полимерных продуктов w_{O_2} непрерывно возрастает (гель-эффект), а w_D — падает. Поскольку скорость накопления полимера в слое 1 всегда выше, чем в любом из слоев 2, 3, 4, ..., расположенных над ним, вследствие меньшей стационарной концентрации ингибитора (кислород) в слое 1, консистентные изменения в нем развиваются наиболее быстро, приводя к соответственному уменьшению константы скорости обрыва цепи и, следовательно, к возрастанию w_{O_2} . Однако увеличение w_{O_2} ограничено пределом w_D . Эта предельная величина $(w_{O_2})_{pr}^{(1)}=w_D^{(1)}$ (где индекс (1) означает номер слоя) тем выше, чем ближе к поверхности расположен слой (величина $w_D^{(i)}$ обратно пропорциональна l_i^2). Далее, по мере развития процесса окислительной полимеризации и соответственного нарастания консистентных изменений среды скорость поглощения кислорода в слое 2 достигает предельного значения $(w_{O_2})_{pr}^{(2)}=w_D^{(2)}$, затем такая же ситуация создается в слое 3: $(w_{O_2})_{pr}^{(3)}=w_D^{(3)}$ и т. д. $(w_{O_2})_{pr}^{(i)}=w_D^{(i)}$. При этом $(w_{O_2})_{pr}^{(1)} < (w_{O_2})_{pr}^{(2)} < (w_{O_2})_{pr}^{(3)} \dots$, поскольку $w_D^{(1)} < w_D^{(2)} < w_D^{(3)} \dots$ из-за $l_1 > l_2 > l_3 \dots$, т. е. движение фронта полимерных превращений, удовлетворяющих условию $w_D < (w_{O_2})_{pr}$, осуществляется послойно от подложки к поверхности пленки. Каждый слой последовательно проходит через один и тот же ряд соответственных консистентных состояний, но на разных, все увеличивающихся глубинах превращения. Начиная с момента выполнения в самом нижнем слое пленки толщиной l условия $(w_{O_2})_{pr}=w_D$, интегральная скорость окислительной полимеризации $(\bar{w}_{O_2})^*$ для любой пленки толщиной $l' < l$ оказывается выше, чем для пленки с толщиной l . Увеличение парциального давления кислорода по своему воздействию на развитие окислительной полимеризации должно быть эквивалентно уменьшению толщины пленки. Величина автоускорения окислительной полимеризации по мере распространения фронта превращений с $w_D=(w_{O_2})_{pr}$ уменьшается, и на некоторой глубине превращения начнется автоторможение, отвечающее условию $\bar{w}_D < \bar{w}_{O_2}$.

Таким образом, степень автокатализа окислительной полимеризации согласно послойной модели при прочих равных условиях зависит от толщины пленки и парциального давления кислорода над ней.

* Экспериментально измеряется именно усредненная по объему пленки интегральная скорость процесса.

Действительно, в более тонких пленках (рис. 2) и в случае больших парциальных давлений кислорода (рис. 3, а) скорость и степень автокатализа выше. Совпадающие участки кривых $w_{O_2}-t$ (время) (рис. 2) для пленок, различающихся по толщине, соответствуют состоянию реакционной среды, когда скорость потребления кислорода даже в самых глубоких слоях более толстой пленки еще не достигла (w_{O_2})_{пр} и, следовательно, не зависит от толщины (кинетический режим окислительной полимеризации ОЭА). В этом режиме стационарная концентрация кислорода во всех слоях пленки практически равна его растворимости в субстрате. Точки расщепления совпадающих участков кривых соответствуют переходу реакции в нижних слоях пленки толщиной 35 мкм в диффузионный режим. Положение точек расщепления и максимумов на кривых $w_{O_2}-t$ зависит от строения ОЭА и условий пленкообразования. Скорость консистентных изменений $d\eta/dt$ увеличивается с ростом удельной функциональности и температуры, поэтому область развития окислительной полимеризации в кинетическом режиме в случае МЭА шире, чем для МТПА. Аналогичное влияние для любого ОЭА оказывает понижение температуры. По той же причине в пленках толщиной 80 мкм период автускорения заканчивается очень быстро и экспериментально его зафиксировать не удается (рис. 2). Ниспадающие ветви кривых $w_{O_2}-t$ (рис. 2) обусловлены резким уменьшением D_{O_2} на больших глубинах превращения, когда $\bar{w}_D < \bar{w}_{O_2}$.

Предлагаемая трактовка экспериментальных данных подтверждается характером зависимости кинетики взаимодействия ОЭА с кислородом от P_{O_2} (рис. 3, а). Скорости на совпадающих участках кривых не изменяются с увеличением P_{O_2} (кинетический режим окислительной полимеризации). Вместе с тем сильно увеличивается протяженность этих участков: вследствие увеличения w_D , в результате чего (w_{O_2})_{пр} повышается. Увеличением w_D с ростом P_{O_2} обусловлено и повышение (Γ_{O_2})_{пред} и максимальных скоростей поглощения кислорода на глубоких стадиях реакции, когда w_{O_2} определяется величиной w_D . По этой же причине наблюдается сглаживание различий в кинетике взаимодействия ОЭА с кислородом в тонких и толстых пленках с ростом P_{O_2} .

Сопоставление экспериментальных величин \bar{w}_{O_2} в жидких, гелеобразных и твердых пленках ОЭА с максимальными величинами скоростей диффузии кислорода в тела такой же консистенции, рассчитанными по известным в литературе значениям D_{O_2} (табл. 2), показывает, что в жидких

Таблица 2

Скорости диффузии w_D и расходования w_{O_2} кислорода в пленках ОЭА различной толщины

Состояние реакцион- ной среды	D_{O_2} , см ² /сек [8,9]	Скорость (моль/л·сек) при l , мкм					
		15		35		80	
		$w_{O_2} \cdot 10^4$	w_D	$w_{O_2} \cdot 10^4$	w_D	$w_{O_2} \cdot 10^4$	w_D
Жидкое	$5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-4}$	1,3—2,9	$4 \cdot 10^{-1} - 2 \cdot 10^{-2}$	1,3—6,7	$10^{-1} - 5 \cdot 10^{-3}$	2,3—5,5	$2 \cdot 10^{-2} - 10^{-3}$
Гелеобраз- ное	$10^{-7} - 10^{-6}$	3,2—6,0	$4 \cdot 10^{-4} - 9 \cdot 10^{-4}$	2,2—4,9	$2 \cdot 10^{-4} - 10^{-5}$	2,2—5,3	$3 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-6}$
Твердое	$10^{-10} - 10^{-9}$	2,2—8,9	$9 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-6}$	1,2—4,5	$2 \cdot 10^{-7} - 10^{-8}$	1,0—4,2	$3 \cdot 10^{-8} - 2 \cdot 10^{-9}$

Примечание. Значения w_D рассчитаны по уравнению $w_D = D_{O_2} \frac{[O_2]_0}{l^2}$ [7] для пленок

толщиной l при концентрации кислорода в поверхностном слое $c_1 = [O_2]_0$ и в слое у подложки $c_2 = 0$. Величины $[O_2]_0$ для температур 65 и 100° приняты равными $2 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л соответственно для $P_{O_2} = 160$ тор [10]. Границы изменений величин w_D соответствуют предельным значениям D_{O_2} и $[O_2]_0$. Максимальные значения w_{O_2} отвечают температуре 100°, минимальные — 65°. Величины w_{O_2} для жидких, гелеобразных и твердых пленок установлены при $\Gamma_{O_2} \rightarrow 0$; $\Gamma_T = 1 - 3$ и 30% соответственно.

пленках с $l < 80 \text{ мкм}$ диффузия кислорода всегда восполняет его расход, обеспечивая протекание окислительной полимеризации в кинетическом режиме. Увеличение толщины пленки так же, как и повышение вязкости среды до консистенции геля понижает скорость диффузии до значений, меньших или соизмеримых со скоростями расходования кислорода, переводя тем самым реакцию в диффузионный режим. Как правило, смена режимов окислительной полимеризации происходит в области гелеобразования при содержании трехмерного полимера 1–3% (рис. 2, б).

Данные, приведенные на рис. 3, б, дают представление о степени влияния консистентных изменений на величину w_D . Образцы предварительно доводили в вакууме до заданной степени консистентного превращения (охарактеризованного содержанием трехмерного полимера), а затем напускали кислород и измеряли кинетику его поглощения. Поскольку прекращение поглощения кислорода во всех случаях наблюдалось задолго до полного израсходования двойных связей, кинетику окислительной полимеризации можно трактовать целиком с позиций зависимости w_D от консистентного состояния пленки.

Ярославский политехнический
институт
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
18 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Е. Могилевич, Диссертация, 1972.
2. Н. А. Суханова, Диссертация, 1971.
3. Г. А. Суханов, Научн. труды Ярославск. политехн. ин-та, 1975, стр. 121.
4. М. М. Могилевич, Диссертация, 1974.
5. М. М. Могилевич, Н. А. Суханова, О. П. Яблонский, Г. В. Королев, Химия и химич. технол., 16, 1898, 1973.
6. К. Роджерс, Растворимость и диффузия, «Мир», 1965, стр. 229.
7. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, Изд-во АН СССР, 1958.
8. Р. Рид, Т. Шервуд, Свойства газов и жидкостей, Госнефтехим, 1964.
9. R. M. Barrer, H. T. Chio, J. Polymer Sci., C3, 10, 1965.
10. F. R. Mayo, A. A. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2480, 1958.