

УДК 541 (127+64)

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ*М. М. Могилевич, Г. А. Суханов, Г. В. Королев*

Исследована кинетика полимеризации олигоэфиракрилатов в тонких пленках на воздухе по расходованию двойных связей и потреблению кислорода. Найдено соотношение реакций гомополимеризации и сополимеризации с кислородом до гель-точки и в трехмерной полимеризации. Обнаружены аномально высокие скорости гомополимеризации до начала гелеобразования. Предложено объяснение этого явления на основе представления об олигоэфиракрилатах как сильно ассоциированных жидкостях. Установлено, что трехмерная полимеризация в тонких пленках олигоэфиракрилатов на воздухе происходит в основном как гомополимеризация.

В данном сообщении на примере олигоэфиракрилатов (ОЭА) изучена гомополимеризация и сополимеризация с кислородом в окислительной полимеризации олигомеров. Последний процесс составляет химическую основу пленкообразования непредельных соединений и играет важную роль в технологии применения анаэробных герметиков [1, 2]. Ранее было показано, что полимеризация ОЭА в тонких пленках на воздухе осуществляется как гомополимеризация и сополимеризация с кислородом [3]. Совместное рассмотрение кинетики расхода двойных связей и потребления кислорода позволяет определить долю каждой из указанных реакций в общем полимеризационном процессе. Из кинетической схемы ингибиранной кислородом полимеризации, проанализированной ранее [4], следует

$$d[M]/d[O_2] = 1 + (k_3[M]/k_1[O_2]), \quad (1)$$

где  $[M]$  и  $[O_2]$  — соответственно концентрации олигомера и растворенного в нем кислорода, а  $k_3$  и  $k_1$  — константы скоростей реакции  $\dot{M} + \dot{M} \rightarrow M\dot{M}$  и  $\dot{M} + O_2 \rightarrow MO_2$ .

С учетом, что до глубин превращения по двойным связям  $\Gamma_{dv} \leq 80-85\%$   $w_{O_2} \approx w_c$  [5], из уравнения (1) получаем

$$w_{dv}/w_{O_2} = 1 + (w_r/w_c),$$

где  $w_{dv}$ ,  $w_{O_2}$ ,  $w_r$ ,  $w_c$  — соответственно скорости расхода двойных связей, потребления кислорода, гомополимеризации и сополимеризации с кислородом. Отношения  $w_{dv}/w_{O_2}$  и  $k_3[M]/k_1[O_2] = \alpha$  служат критерием для оценки вероятности гомополимеризации в присутствии кислорода.

Исследовали ОЭА: диметакрилат-бис-(этиленгликоль)адипинат (МЭА), тетраметакрилат-бис-(триметилолпропан)адипинат (МТПА) и гексаметакрилат-бис-(пентагидроксизитрите)адипинат (МПА). Условия получения, очистки и характеристика приводились ранее [6]. Полимеризацию ОЭА проводили в пленках толщиной 15–70 мкм на стеклянных и алюминиевых подложках на воздухе в диапазоне температур 65–100°. Окислительно-восстановительная система постоянного состава: 0,55% 1,1'-бис-гидро-пероксида клогексилперекиси и 0,058% нафтената кобальта (в пересчете на металлы) обеспечивала в принятых условиях скорость иницирования  $8,2 \cdot 10^{-6}$ ,  $2,0 \cdot 10^{-5}$  и  $6,6 \cdot 10^{-5}$  моль/л·сек при 65, 80 и 100° соответственно. В некоторых случаях иницииро-

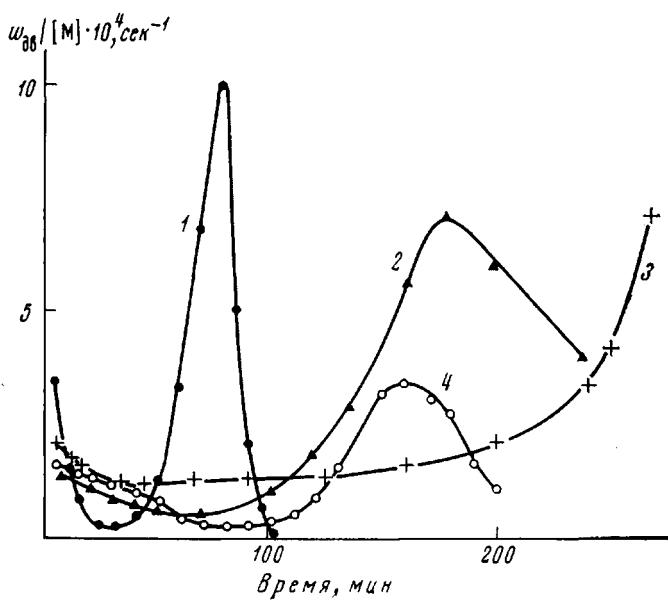


Рис. 1. Изменение приведенных скоростей расходования двойных связей  $w_{dv}/[M]$  при полимеризации ОЭА:  
1 — МТПА и 2 — МЭА ( $80^\circ$ , 35 мкм), 3 — МЭА ( $80^\circ$ , 15 мкм), 4 — МТПА ( $65^\circ$ , 35 мкм)

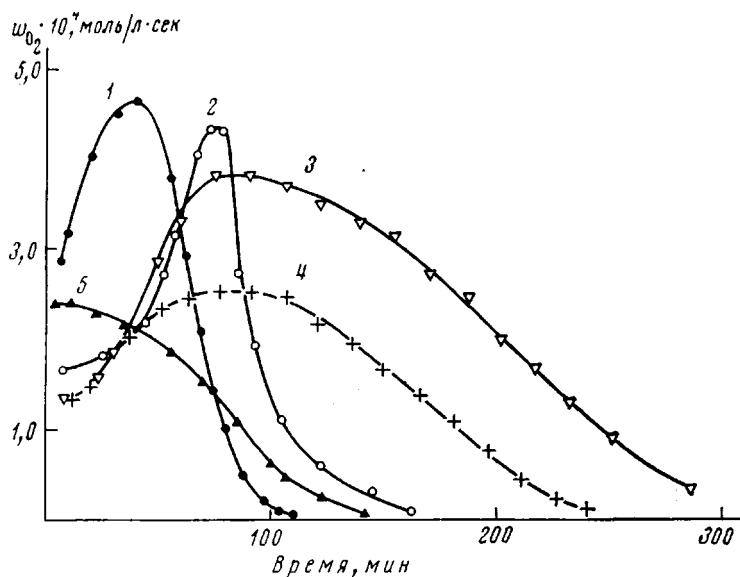


Рис. 2. Изменение скоростей поглощения кислорода  $w_{O_2}$  во времени при полимеризации ОЭА:  
1 — МТПА ( $80^\circ$ , 35 мкм), 2 — МТПА ( $65^\circ$ , 35 мкм), 3 — МЭА ( $80^\circ$ , 15 мкм),  
4 — МЭА ( $80^\circ$ , 35 мкм), 5 — МТПА ( $65^\circ$ , 80 мкм)

вание осуществляли ДАК. Кинетику поглощения кислорода в ходе полимеризации исследовали методом циркуляционной волюметрии [7]. Расход двойных связей определяли бромометрически [6], а содержание гель-фракции — весовым методом [6].

Типичные кривые изменения скоростей поглощения кислорода и расхода двойных связей в окислительной полимеризации ОЭА приведены на рис. 1 и 2, а типичная зависимость  $w_{dv}/w_{O_2}$  — время — на рис. 3. Область гелеобразования, экспериментально определяемая как начало формирова-

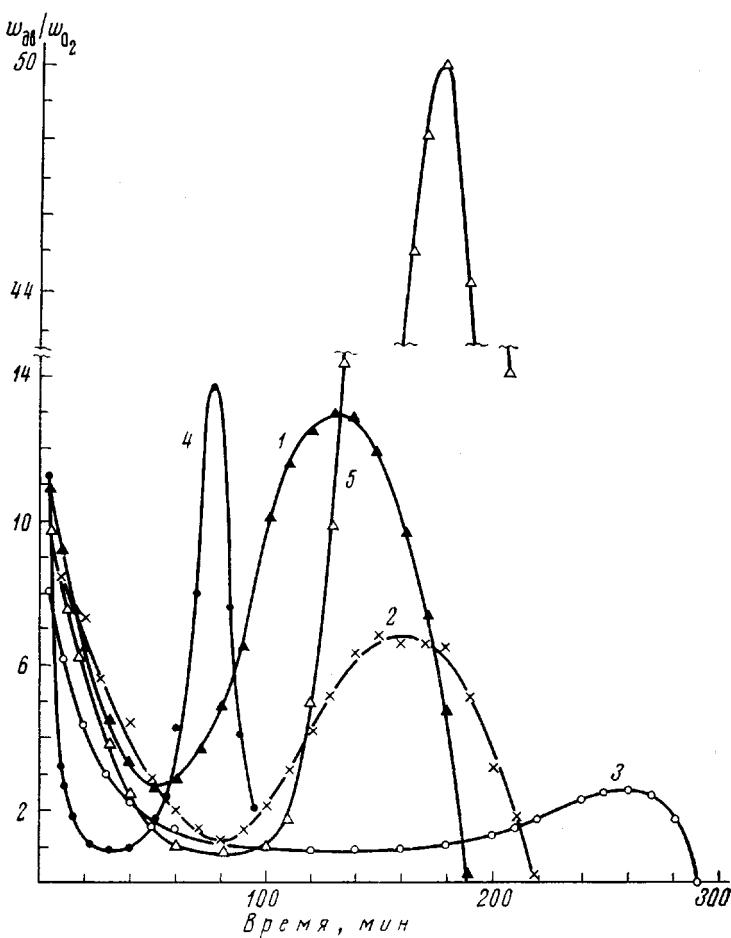


Рис. 3. Изменение отношения  $w_{dv}/w_{o_2}$  во времени при полимеризации ОЭА:

1 — МЭА (80 мкм), 2 — МЭА (35 мкм), 3 — МЭА (15 мкм), 4 — МТПА (35 мкм) при 80°; 5 — МТПА (65°, 35 мкм); инициатор — окислительно-восстановительная система

ния трехмерного полимера ( $\Gamma_t \approx 1\%$ ), примерно соответствует началу автускорения расходования двойных связей (рис. 1).

Полимеризация до гель-точки характеризуется следующими особенностями. Процесс начинается при значении  $w_{dv}/w_{o_2} = 5-10$ , затем это отношение уменьшается до значений, близких к единице (минимум на кривых, рис. 3). Поскольку  $w_{o_2}$  в этот период изменяется сравнительно мало (рис. 2), снижение отношения  $w_{dv}/w_{o_2}$  связано с замедлением расхода двойных связей. Нисходящие ветви кривых  $w_{dv}/w_{o_2}$  — время (рис. 3) в ряде случаев переходят в плато, которым соответствуют примерно постоянные значения  $w_{dv}$  (рис. 1) и  $w_{dv}/w_{o_2} \approx 1$ . Подобные области торможения характерны для полимеризации ОЭА в присутствии кислорода, в бескислородных условиях отклонений от обычного хода кривых  $\Gamma_{dv}$  — время не наблюдается (рис. 4).

Когда  $w_{dv}/w_{o_2} = 1$ , то олигомер реагирует с кислородом в отношении 1 : 1, образуя сополимер регулярного строения, а реакция гомополимеризации оказывается полностью подавленной [4]. Значения  $w_{dv}/w_{o_2} = 5-10$  указывают на существенное преобладание гомополимеризации: на один акт  $M + O_2 \rightarrow MO_2^+$  приходится 4–9 актов  $M + M \rightarrow MM^+$ . Судя по элементному

составу растворимых полимеров, образующихся до гель-точки, соотношение звеньев  $\sim\text{MOOM}\sim$  и  $\sim\text{MM}\sim$  в полимерных цепях составляет от 2 до 10. Анализ тех же полимеров методом ПМР дает для соотношения звеньев значения 4–10. Таким образом, гомополимеризация развивается уже в жидких пленках ОЭА задолго до гелеобразования в условиях, когда скорость диффузии кислорода в пленку  $w_d$  должна быть много больше скорости его потребления [8]. Анализ выражения  $\alpha=k_3[\text{M}]/k_1[\text{O}_2]$ , по данным работ [9, 10], приводит к значениям  $\alpha=0,2\text{--}1,0$  ( $w_{dv}/w_{O_2}=1,2\text{--}2,0$ ) для принятых условий, что ниже экспериментально определяемых значений  $w_{dv}/w_{O_2}$  в 2–10 раз.

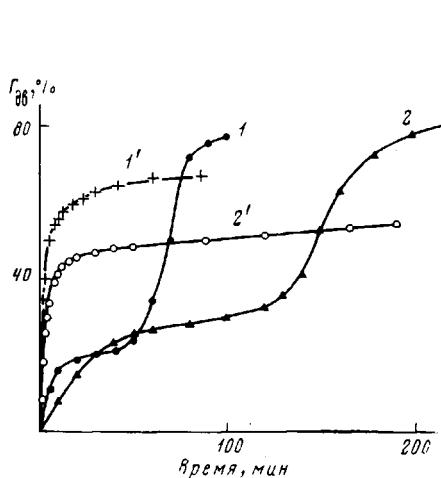


Рис. 4

Рис. 4. Кинетические кривые расхода двойных связей при полимеризации ОЭА в блоке (1', 2') и в пленке (1, 2):  
 $T, {}^\circ\text{C}: 1, 1' - 80^\circ; 2, 2' - 65^\circ$ ; инициатор — окислительно-восстановительная система, толщина пленок 35 мкм

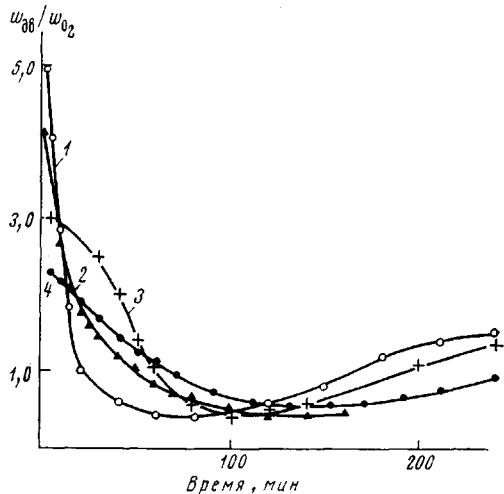


Рис. 5

Рис. 5. Изменение отношения  $w_{dv}/w_{O_2}$  во времени при полимеризации МТПА [ДАК]: 1 — 4,0; 2 — 2,2; 3 — 1,0; 4 — 0,3%; 80°, толщина пленок 35 мкм

Кинетическая аномалия — развитие гомополимеризации в тонких пленках ОЭА, находящихся в атмосфере кислорода, — может быть интерпретирована с учетом способности ОЭА образовывать структурно упорядоченные области (ассоциаты) с большим временем структурной релаксации [11, 12]. Вероятно, с самого начала полимеризации скорость диффузии кислорода в пленку сильно ассоциированной жидкости, каковой является ОЭА, достаточно мала, так что становится возможной реализация диффузионного режима процесса, когда скорость взаимодействия ОЭА с кислородом лимитируется скоростью диффузии. Пониженная концентрация кислорода в пленке обеспечивает протекание гомополимеризации. Места локализации молекул растворимого разветвленного\* полимера следует рассматривать как дефекты структуры ассоциированного олигомера. В этой связи по мере протекания полимеризации и накопления растворимого полимера степень упорядоченности олигомера должна убывать, а  $w_d$  соответственно повышаться, что повлечет за собой снижение отношения  $w_{dv}/w_{O_2}$  до значений, характерных для неассоциированной жидкости. Если к тому времени консистенция пленки, необходимая для протекания гомополимеризации, не будет достигнута, то в определенном интервале глубин превращения по-

\* Характеристики и свойства полимеров, образующихся в пленках ОЭА в присутствии кислорода до точки геля, описаны в [3, 6].

лимеризационный процесс окажется представленным лишь сополимеризацией с кислородом (плато на кривых  $w_{\text{дв}}/w_{\text{O}_2}$  — время и  $w_{\text{дв}}$  — время при  $w_{\text{дв}}/w_{\text{O}_2} \approx 1$ ). Флуктуационный характер упорядоченных образований приводит к снижению объема организованных областей и, соответственно,  $w_{\text{дв}}/w_{\text{O}_2}$  с повышением температуры (рис. 3). Длительность превращения в режиме сополимеризации олигомера с кислородом ( $w_{\text{дв}}/w_{\text{O}_2} \approx 1$ ) повышается с уменьшением толщины пленки, молекулярной функциональности ОЭА и температуры (рис. 3). Возможность развития гомополимеризации вновь появляется на более глубоких стадиях превращения (в принятых условиях вблизи гель-точки) вследствие тривиального уменьшения скорости диффузии кислорода в пленку по мере ее отверждения.

Характер изменения отношения  $w_{\text{дв}}/w_{\text{O}_2}$  в зависимости от скорости инициирования  $w_{\text{и}}$  (рис. 5) подтверждает справедливость предложенного объяснения гомополимеризации в пленках ОЭА на воздухе до точки геля. По мере снижения  $w_{\text{и}}$  убывает значение  $w_{\text{дв}}/w_{\text{O}_2}$  в начальный момент времени ( $t \rightarrow 0$ ) и возрастает длительность перехода процесса в режим регулярной сополимеризации с кислородом. Действительно, уменьшение  $w_{\text{дв}}/w_{\text{O}_2}$  при  $t \rightarrow 0$  по мере снижения  $w_{\text{и}}$  происходит потому, что  $w_{\text{д}}$  при этом остается постоянной, а скорость потребления кислорода в пленке падает. Скорость накопления полимера (скорость образования дефектов структуры в ОЭА) замедляется с понижением  $w_{\text{и}}$ , что приводит к сглаживанию кривых полимеризации (рис. 5).

Вероятно, определенную роль в формировании областей структурно организованного олигомера играет и соль кобальта, вводимая в пленку в составе окислительно-восстановительной системы. Однако интерпретация описанных результатов на основе представлений радикально-координационной полимеризации [13, 14] встречает затруднения, поскольку в отсутствие ионов металла переменной валентности также наблюдается существенное преобладание гомополимеризации ОЭА до точки геля (ср. кривые рис. 3, 5).

Трехмерная полимеризация ОЭА развивается автокатализически (рис. 1) с резким возрастанием доли гомополимеризации в период автоускорения (рис. 1, 3). Так, в максимуме кривых  $w_{\text{дв}}/w_{\text{O}_2}$  — время, когда  $\Gamma_t = 50-80\%$ , на один акт  $\text{M} + \text{O}_2 \rightarrow \text{MO}_2$  приходится от 5 до 50 актов  $\text{M} + \text{M} \rightarrow \text{MM}'$ . Следовательно, образование основного количества пространственно-сетчатого продукта в окислительной полимеризации происходит в результате гомополимеризации.

Снижение  $w_{\text{O}_2}$  с началом гелеобразования обусловлено переходом реакции олигомера с кислородом в диффузионный режим [8]. Следует полагать, что автокатализический характер трехмерной полимеризации ОЭА в пленках, подобно полимеризации в блоке [15], обусловлен диффузионным контролем реакций обрыва и роста цепи. Наряду с этим в развитие автоускорения свою долю вносит снижение  $[\text{O}_2]$  — сильного ингибитора. Полимеризация в пленке, куда диффундирует кислород, будет развиваться как процесс с положительной обратной связью: ускорение полимеризации вследствие снижения концентрации кислорода приведет к накоплению полимера и повышению вязкости, что в свою очередь еще более замедлит диффузию кислорода и ускорит полимеризацию и т. д.

Ярославский политехнический институт  
Отделение института химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
15 XI 1974

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Е. Могилевич, Диссертация, 1972.
2. Р. В. Кронман, А. А. Берлин, И. Г. Сумин, Пласт. массы, 1974, № 9, 21.
3. М. М. Могилевич, Н. А. Суханова, О. П. Яблонский, Г. В. Королев, Изв. вузов, Химия и химич. технол., 16, 1898, 1973.
4. М. М. Могилевич, И. В. Голиков, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., A17, 776, 1975.
5. М. М. Могилевич, В. Д. Сухов, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., A17, 782, 1975.

6. Н. А. Суханова, Диссертация, 1971.
  7. Г. А. Суханов, Сб. научн. тр. Ярославск. политехн. ин-та, Физ. химия, 1974, стр. 124.
  8. М. М. Могилевич, Г. А. Суханов, Г. В. Королев, Н. А. Суханова, Высокомолек. соед., A17, 2390, 1975.
  9. F. R. Mayo, A. A. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2493, 1958.
  10. G. V. Schulz, G. Henrici, Makromolek. Chem., 18/19, 437, 1956.
  11. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A12, 2313, 1970.
  12. Б. Н. Гуляевцев, Ю. М. Сивергин, Ю. В. Зеленев, А. А. Берлин, Докл. АН СССР, 208, 1383, 1973.
  13. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Высокомолек. соед., 2, 767, 1960.
  14. Imoto Minoru, Otsu Takayki, Jamada Bunichiro, Shimizu Akihiki, Makromolek. Chem., 82, 277, 1965.
  15. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967.
-