ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XX 1978 № 4

УДК 541(64+15)

О МЕХАНИЗМЕ ИНИЦИИРОВАНИЯ И РОСТА ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ ПРИ РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОКАРБОНАТМЕТАКРИЛАТОВ

Мунихес В. М., Кузина С. И., Кирюхин Д. П., Михайлов А. И., Баркалов И. М.

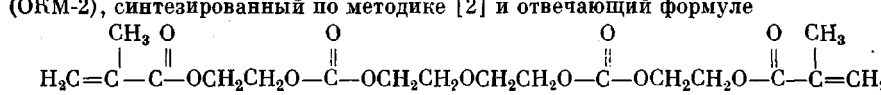
Методом ЭПР и диатермической калориметрии исследованы радикальная стадия низкотемпературного (77° К) радиолиза *бис*-метакрилоксиэтиленкарбонатдиэтиленгликоля (ОКМ-2), механизм инициирования и роста полимерной цепи в режиме постполимеризации. Идентифицированы «мономерные» радикалы $R_м$, образующиеся при отрыве атома Н от гликолевых остатков и его присоединения к двойной метакриловой С=С-связи с общим радиационным выходом $G=3\pm1$ 1/100 *эв*. Зарождение полимерной цепи и образование растущих макрорадикалов $R_м+M\rightarrow R_п$ происходит при 140° К$<T_с=$230° К. Однако из-за диффузионных затруднений процесс полимеризации резко тормозится, и рост цепи, по-видимому, ограничивается лишь несколькими звеньями. Эффективная постполимеризация протекает лишь после расстекловывания матрицы с константой скорости роста цепи при 240–260° К, $k_р\simeq 0{,}1\exp\left\{\frac{-22\,000\pm2000}{RT}\right\}$ *см*^{3}/*сек*. Заготовленные при радиолизе радикалы практически все переходят в растущие ($[R_м]_0=[R_п]$), полимерные цепи растут без обрыва по механизму «живых цепей», и радикалы $R_п$ в вакууме стабильны вплоть до 350° К.

Процесс радиационного отверждения нового класса полимеризационноспособных олигомеров – олигокарбонатметакрилатов (ОКМ) привлекает внимание следующими особенностями: 1) высокие скорости радиационной полимеризации; 2) скорость полимеризации пропорциональна мощности излучения в степени 0,9–1,0. Именно это делает ОКМ наиболее перспективными для создания промышленных процессов радиационного отверждения покрытий и композиционных материалов [1]. Между тем механизм полимеризации олигомеров этого класса исследован еще недостаточно, а количественные данные о константах элементарных процессов вообще отсутствуют.

Ранее в [1] было показано, что при глубоком охлаждении ОКМ переходят в стеклообразное состояние. Активные центры, накопленные в застеклованном олигомере при низкотемпературном радиолизе, инициируют эффективную полимеризацию при разогревании системы выше точки стеклования. Возможность разделения стадий зарождения и роста полимерных цепей в режиме постэффекта делает эту систему удобной для исследования механизма полимеризации ОКМ.

Цель настоящей работы – исследование радикальной стадии низкотемпературного радиолиза ОКМ, механизма инициирования и роста полимерной цепи, а также количественное определение констант скоростей элементарных стадий.

В работе исследовали *бис*-(метакрилоксиэтиленкарбонат)диэтиленгликоля (ОКМ-2), синтезированный по методике [2] и отвечающий формуле



Молекулярная масса 418; удельный вес – 1,21 *г/см*^{3}; вязкость – 3,6 *пуаз*; бромное число 70,5; гидроксильное – 0,3%; связанный хлор – 0,14%. Навеску олигомера помещали в стеклянную калориметрическую кювету, продували в течение 1 часа азотом и запаивали. Образцы облучали на γ-источнике Co^{60} при 77° К. За кинетикой радиационного отверждения олигомера и его фазовым состоянием следили с помощью дифференциального диатермического калориметра [3].

Спектры ЭПР γ-облученных образцов регистрировали на радиоспектрометре ЭПР ИХФ-2 при мощности СВЧ-поля $\sim 10^{-4}$ *вт* в температурном диапазоне 77–400° К.

Радикальная стадия низкотемпературного радиолиза большинства виниловых мономеров заключается в отрыве атома водорода от молекулы и присоединения его по кратным связям. Спектр ЭПР (рис. 1, спектр *1*),

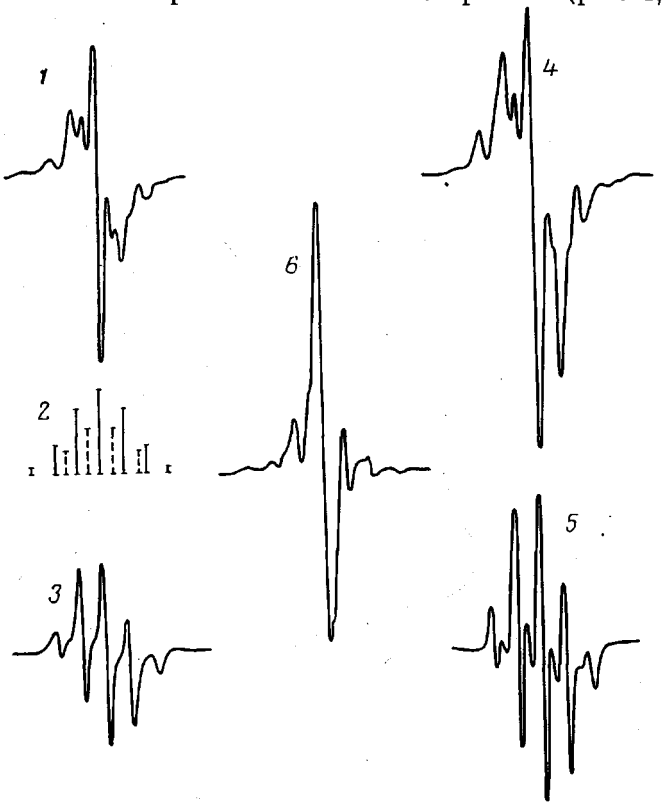


Рис. 1. Спектры ЭПР γ-облученного (*1–5*) и фотолизованного (*6*) при 77° К ОКМ-2; доза облучения 0,1 (*1–3*, *5*) и 10 *Мрад* (*4*). После облучения образец разогрет до 150 (*3*) и 240° К(*5*); *2* – спектры ЭПР-радикалов $R_1^{\cdot}$(сплошные линии) и $R_2^{\cdot}$ (пунктир)

γ-облученного при 77° К образца ОКМ-2, представляет собой суперпозицию семи линий с расщеплением ΔH_7=22 *э* и четной квартетной структуры с расщеплением ΔH_4=24 *э* (спектр *2*, пунктирные линии). Спектр из семи линий обусловлен, очевидно, радикалом, образующимся при присоединении атома водорода к C=C-связям ($R_1^{\cdot}$). При этом в соответствии с классическим правилом присоединение $H^{\cdot}$ идет к наиболее гидрированному атому C_α винильной связи.

Квартет в центральной части спектра можно, по-видимому, отнести к радикалам, образующимся при отрыве атома $H^{\cdot}$ от центральной части молекулы ($R_2^{\cdot}$). При этом для ОКМ-2 по спектрам ЭПР, очевидно, нельзя определить, от какой из гликолевых группировок оторван $H^{\cdot}$.

Интенсивность линий, соответствующих радикалам присоединения $R_1^{\cdot}$, гораздо выше, чем для радикалов отрыва $R_2^{\cdot}$ (рис. 1, спектр *1*). С увеличением дозы облучения вклад линий от $R_2^{\cdot}$ в общий спектр ЭПР продол-

жает падать (рис. 1, спектры *1* и *4*). Такая особенность наблюдалась ранее для радиолиза и других мономеров [4]. Она связана, по-видимому, с вторичными реакциями радикалов $R_2^{\cdot}$, приводящими к их радиационной гибели уже на ранних стадиях радиолиза.

Таким образом, при низкотемпературном радиолизе ОКМ-2 и дозах >0,05 *Мрад* стабилизируются в основном радикалы $R_1^{\cdot}$. По начальному участку кривой накопления радикалов был определен их радиационный выход G_R=3±1 1/100 *эв*. При низкотемпературном фотолизе (облучение УФ-светом лампы ДРШ-1000 при 77° К) в ОКМ-2 также накапливаются в основном радикалы типа $R_1^{\cdot}$ (рис. 1, спектр *6*).

Как радикалы $R_1^{\cdot}$, так и $R_2^{\cdot}$ (в дальнейшем будем называть их мономерными — $R_м^{\cdot}$) при разогревании образца инициируют рост полимерной

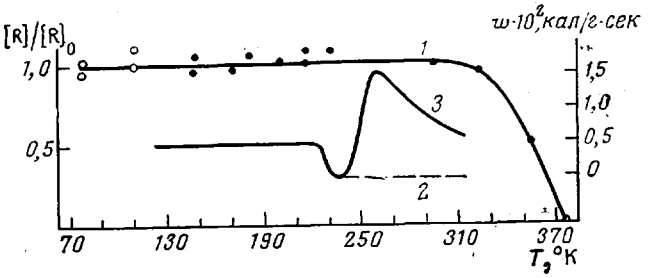


Рис. 2. Изменение относительной концентрации радикалов (*1*) при размораживании γ-облученного при 77° К (доза 0,05 *Мрад*) ОКМ-2 и калориметрические кривые размораживания необлученного ОКМ-2 (*2*) и γ-облученного образца (доза 0,05 *Мрад*) (*3*)

цепи. При этом происходит переход $R_м^{\cdot}$ в радикалы растущей полимерной цепи $R_п^{\cdot}$, имеющие характерные спектры ЭПР (рис. 1, спектры *3*, *5*), идентифицированные при полимеризации различных метакриловых производных [4, 5].

Из рис. 2 (кривая *1*) видно, что такое инициирование полимерной цепи, т. е. переход $R_м^{\cdot} \rightarrow R_п^{\cdot}$, происходит уже при 140° К, что почти на 100° К ниже температуры расстекловывания ($T_с \simeq 230°$ К). Подобный характер зарождения полимерной цепи нетипичен для процесса полимеризации при расстекловывании матрицы, так как обычно образование радикалов $R_п^{\cdot}$ происходит непосредственно вблизи $T_с$ [6]. Наблюдаемое явление, по-видимому, связано с повышенной гибкостью олигомерных молекул и с высокой реориентационной вращательной подвижностью относительно связей —С—О—С—. Такая лабильность молекул может способствовать присоединению одного (или нескольких) мономерных звеньев к $R_м^{\cdot}$ без существенного трансляционного смещения центров тяжести олигомерных молекул. Заметим, что метод ЭПР регистрирует первый акт роста полимерной цепи (переход $R_м^{\cdot} \rightarrow R_п^{\cdot}$).

С ростом длины цепи и увеличением эффекта усадки около растущего активного центра локализуется дефект типа вакансии, и для дальнейшего протекания процесса полимеризации необходима трансляционная подача мономерных молекул [4, 7]. Такая трансляционная подвижность реализуется с повышением температуры лишь при расстекловывании матрицы, и именно здесь калориметр регистрирует эффективную полимеризацию (рис. 2, кривая *3*). Существенно отметить, что практически все радикалы $R_м^{\cdot}$ переходят в $R_п^{\cdot}$ и, таким образом, коэффициент использования радикалов в постполимеризации $[R_п^{\cdot}]/[R_м^{\cdot}]_0 \simeq 1$. Весьма важен также и тот факт, что концентрация $R_п^{\cdot}$ остается постоянной в диапазоне температур 140—320° К (рис. 2, кривая *1*). При этом растущие радикалы $R_п^{\cdot}$ захватываются в трехмерной сетке и сохраняются вплоть до температур, близких к температуре стеклования образующейся полимерной матрицы.

Высокая стабильность радикалов $R_п^•$ позволила оценить их радиационный выход в ОКМ-2 и при более высоких температурах. Для этого облучение образца ОКМ-2 проводили при 250° К, т. е. при температуре, где протекает интенсивная полимеризация. После облучения образец замораживали до 77° К и определяли по спектрам ЭПР выход $R_п^•$. G_R оказался близким по величине к приведенному выше выходу радикалов $R_м^•$. Следовательно, и в этом случае коэффициент использования радикалов оказался близким к единице. Низкая трансляционная подвижность при температурах ниже $T_с$ допускает лишь образование короткоцепочечных макрорадикалов; полимерная цепь «застывает» на одном — двух звеньях. Однако

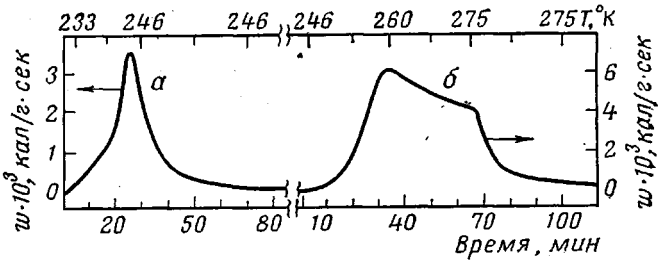


Рис. 3. Кинетическое торможение полимеризации ОКМ-2 в изотермических условиях при 246 (*а*) и 275° К (*б*). Доза предварительного облучения 0,1 *Мрад*

такое торможение реакции наблюдается не только на ранних стадиях роста цепи, но и в температурной области, где система находится в состоянии переохлажденной жидкости (при $T>T_с$). Действительно, если затермостатировать находящийся в калориметре образец при некоторой температуре (246° К), то наблюдается резкое падение скорости полимеризации (рис. 3, *а*), которое нельзя объяснить ни общей выработкой мономера, ни гибелью макрорадикалов, ведущих полимерную цепь, поскольку $R_п^•$=const при 140—320° К. Если теперь, когда затормозился процесс, поднять температуру, то полимеризация возобновляется и цепь продолжает расти (рис. 3, *б*). Такое изотермическое торможение и возобновление реакции при последующем нагревании можно наблюдать многократно на одном и том же образце. Раннее застывание цепи при полимеризации наблюдалось для кристаллических мономеров, что связано с полихроматичностью процессов трансляционных перемещений мономера в дефектных областях твердой матрицы [4, 7]. В случае полимеризации ОКМ-2 застывание цепи наблюдается в жидком состояния на малых глубинах превращения благодаря образованию жесткой трехмерной сетки.

Как было показано в [7] и подтверждено модельными вычислениями на ЭВМ, несмотря на эффект застывания, по начальному участку калориметрической кривой можно оценить температурный ход константы скорости роста полимерной цепи. Поэтому учитывая, что $[R_п^•]=[R_м^•]_0=$ $=7{,}5\cdot10^{16}$ *г*$^{-1}$ (при дозе 0,05 *Мрад*) и $[R_п^•]$=const при 140—320° К, из данных по зависимости скорости от температуры (рис. 2, кривая *3*) можем оценить константу скорости роста цепи

$$k_р \simeq 0{,}1 \exp\left\{\frac{-22\,000\pm2000}{RT}\right\} см^3/сек$$

Полученные завышенные значения энергии активации $E_{эф}$ и предэкспоненциального множителя $K_{0\,эф}$ связаны, по-видимому, с компенсационным эффектом, обусловленным уменьшением высоты активационных барьеров $E(T)$ с ростом температуры вблизи $T_с$ и других фазовых переходов [8].

Следует отметить, что процесс роста цепи в пострадиационных условиях характеризуется той же величиной $E_{эф} \cong 20$ *ккал/моль*, как и при полимеризации непосредственно в поле γ-излучения [1]. Оценка константы скорости роста цепи непосредственно в поле γ-излучения при 250° К дала практически ту же величину, что и для постполимеризации $k_p \simeq \simeq 10^{-21}$ *см³/сек*.

Таким образом, в условиях пострадиационной полимеризации ОКМ-2 радиационно-химические реакции образования радикалов, зарождения и роста полимерной цепи следуют общим закономерностям, хотя имеют свои кинетические особенности. Одной из таких особенностей является обнаруженный нами факт эффективного протекания реакции зарождения полимерной цепи при температурах на 100° ниже температуры стеклования матрицы. При этом практически все заготовленные радиолизом радикалы переходят в радикалы растущей полимерной цепи с коэффициентом использования, близким к единице. Полимерная цепь растет без обрыва по механизму «живых цепей», радикалы $R_n^{\cdot}$ при этом остаются стабильными во всем интервале протекания процесса полимеризации и рекомбинируют лишь при температурах ~350° К, близких к температуре стеклования полимера. Наблюдающееся в изотермических условиях торможение реакции полимеризации не связано с гибелью активных центров и общей выработкой мономера, а имеет полихроматическую природу и обусловлено, по-видимому, повышением активационных барьеров трансляционного перемещения олигомерных молекул с ростом глубины превращения и увеличением жесткости образующейся трехмерной сетки.

Провести корректное сопоставление полученной величины константы скорости роста с литературными данными не представляется возможным, так как обычные исследования связаны с химическим инициированием и проводятся при повышенных температурах. Однако интересно отметить, что экстраполяция наших и известных из литературы [9] данных показывает, что константа скорости роста полимерной цепи ОКМ-2 при 260—265° К по порядку величины близка к k_p для гораздо менее вязкого мономера — метилметакрилата.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
13 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *И. М. Баркалов, А. А. Брикенштейн, В. И. Гольданский, Д. П. Кирюхин, В. М. Мунихес, А. А. Радугина,* Докл. АН СССР, *222*, 1375, 1975; *231*, 641, 1976.
2. *А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Н. Л. Маршавина, Н. В. Кара-Гиаур, Н. А. Бодрова, Ю. М. Коломазов, Ю. М. Альтшуллер, А. В. Ефимов,* Авт. свид. 215497, 1966; Бюлл. изобретений, 1971, № 32.
3. *А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский,* Химия высоких энергий, *3*, 460, 1969.
4. *А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский,* Высокомолек. соед., *А15*, 470, 1973.
5. *С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, Е. М. Саминский,* Высокомолек. соед., *1*, 1374, 1959.
6. *А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов,* Высокомолек. соед., *Б19*, 781, 1976.
7. *А. И. Михайлов, А. И. Большаков, Я. С. Лебедев, В. И. Гольданский,* Физика твердого тела, *14*, 1172, 1972.
8. *В. В. Воеводский,* Физика и химия элементарных химических процессов, «Наука», 1969.
9. *Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский,* Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971.

ON THE MECHANISM OF INITIATION AND GROWTH OF POLYMER CHAINS IN RADIATION-INDUCED POLYMERIZATION OF OLIGOCARBONATE METHACRYLATES

Munikhes V. M., Kuzina S. I., Kiryukhin D. P., Mikhailov A. I., Barkalov I. M.

Summary

The radical stage of low-temperature (77° K) radiolysis of *bis*-methacryloxyethylene-carbonate-diethylene glycol (OKM-2) and the mechanism of initiation and growth of polymer chains under postpolymerization conditions have been studied by EPR and diathermal calorimetry. The «monomer» radicals R_m have been indentified, which are formed when an H atom is abstracted from glycol groups and added to the methacrylic double C=C bond with the total radiation yield $G=3\pm1$ 1/100 eV. The generation of the polymer chain and formation of growing macroradicals $R_m+M\rightarrow R_p$ occurs at 140° K$<$ $<T_g=230°$ K. However, due to diffusion hindrances, the polymerization process is drastically retarded and the chain growth seems to be restricted to several units. Effective postpolymerization occurs only after devitrification of the matrix with the rate constant of chain growth at 240–260° K $k_p \sim 0.1 \exp\left\{\frac{-22\,000\pm2000}{RT}\right\}$ cm³/sec. Virtually all the radicals formed during radiolysis start to grow ($[R_m]_0=[R_p]$), the polymer chains grow without termination by the «living chains» mechanism and in vacuum the radicals R_p are stable up to 350° K.