

УДК 541.64:542.952

**СТАДИЯ МОНОЛИТИЗАЦИИ В ПРОЦЕССЕ  
РАДИКАЛЬНО-ИНИЦИИРОВАННОЙ ТРЕХМЕРНОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

*Березин М.П., Королев Г.В.*

Исследована зависимость модуля сжатия и коэффициента диффузии от глубины полимеризации диметакрилата триэтиленгликоля. Полученные данные свидетельствуют о резком изменении свойств полимерного тела в достаточно узкой области глубины превращения, что хорошо согласуется с гипотезой о наличии стадии монолитизации при радикально-инициированной полимеризации.

Полимеры пространственно-сетчатой структуры (трехмерные полимеры) микрогетерогенны, т. е. представляют собой подобие мозаики из микрообластей с идеальной пространственной сеткой (отвечающей стехиометрии химической реакции образования данного трехмерного полимера), чередующихся с дефектными микрообластями, пространственная сеть которых может сколь угодно сильно отклоняться от стехиометрии.

Исследование процессов и явлений, служащих источником дефектообразования в трехмерных полимерах, имеет мощные стимулы, поскольку такие исследования определяют прогресс в области усовершенствования трехмерных полимерных материалов. Достигнутый на практике уровень эксплуатационных свойств последних еще очень далек от своего «теоретического потолка»; так, например, прочность ниже теоретически рассчитанных значений в 100–1000 раз [1].

Ранее [2] были обсуждены кинетические и термодинамические факторы, порождающие микрогетерогенность (дефектность) в процессе радикально-инициированной трехмерной полимеризации. Предложена модель микрогетерогенной радикально-цепной трехмерной полимеризации, согласно которой число дискретных полимерных частиц (первичных полимерных цепей) быстро запределяется в результате конкуренции реакции присоединения вновь образующихся первичных цепей к уже накопившимся в реакционной системе (разветвление материальной цепи). Рассчитан верхний предел числа дискретных полимерных частиц, достижаемый в результате конкуренции реакции образования первичных полимерных цепей и реакции разветвления:  $N_{kp} = c_0/v^2$ , где  $c$  – концентрация исходного олигомера, а  $v$  – длина первичной полимерной цепи. Величину  $v$  можно выразить через элементарные константы скоростей роста и обрыва цепи и ингибиции, а также через скорость инициирования и концентрацию ингибитора в соответствии с общизвестными положениями теории неразветвленных цепных реакций [3]. В соответствии с предложенной моделью после достижения  $N_{kp}$  дальнейшая полимеризация протекает путем наращивания массы полимера в дискретных частицах, т. е. как бы в изолированных микрогетерогенных реакторах.

Очевидно, что в таком случае должна существовать определенная глубина полимеризации  $\Gamma_m$  (индекс « $m$ » обозначает «монолитизацию»), по достижении которой объемная доля полимера в дискретных частицах ста-

нет достаточной для соприкосновения частиц друг с другом. Такая «стыковка» частиц дисперсной фазы должна приводить к монолитизации полимерного тела и соответственно к резкому изменению свойств полимерного материала в узком интервале приращения объемной доли его в дисперсной фазе (т. е. в узком интервале глубин полимеризации вблизи  $\Gamma_m$ ). Речь идет как бы о второй точке гелеобразования в полимеризационной системе (только уже на надмолекулярном уровне). Аналогия с точкой гелеобразования достаточно глубокая, если принять во внимание, что на стадии монолитизации из дискретных частиц (зерен) за счет стыковки

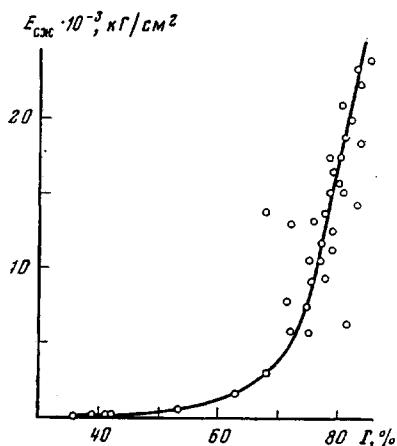


Рис. 1. Зависимость модуля упругости при сжатии от глубины полимеризации. Условия полимеризации приведены в табл. 1 и 2

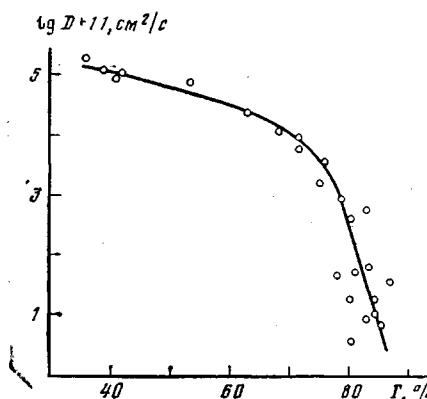


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии ацетона в полимер от глубины полимеризации. Условия полимеризации приведены в табл. 3 и 4

образуется сплошная трехмерная сетка соединенных друг с другом зерен (надмолекулярный уровень) аналогично образованию сплошной трехмерной сетки из полимерных цепей при обычном гелеобразовании (макромолекулярный уровень).

Действительно, для систем «дисперсный наполнитель — полимерная матрица», которые можно рассматривать в качестве адекватной модели микрогетерогенного трехмерного полимера, модуль упругости при деформации сжатия  $E_{csk}$  изменяется немонотонно с увеличением объемной доли наполнителя  $\gamma_a$ : по достижении значений  $\gamma_a$ , соответствующих стыковке частиц дисперсной фазы, величина  $E_{csk}$  в узком интервале приращений  $\gamma_a$  возрастает (практически скачкообразно) до  $E_{csk}^*$ , близких к модулю упругости материала наполнителя [4].

В настоящей работе изучалась зависимость величины  $E_{csk}$  от глубины полимеризации диметакрилата триэтиленгликоля (ТГМ-3) в надежде зафиксировать стадию монолитизации полимерного тела в процессе радиально-инициированной полимеризации по скачку значения  $E_{csk}$  вблизи  $\Gamma_m$ .

Одновременно на тех же сериях образцов была предпринята попытка определения других свойств полимерного материала, скачкообразно изменяющихся вблизи  $\Gamma_m$ , и в первую очередь диффузионной проницаемости. Ожидалось, что густосетчатый плотный материал дисперсных частиц и рыхлый материал прослоек (состоящий из относительно слаборазветвленного полимера, к тому же пластифицированного еще незаполимеризовавшимся исходным олигомером) должны на несколько порядков различаться по величине коэффициента диффузии  $D$ . Стыковка частиц дисперсной фазы приводит как бы к инверсии: каркас из стыкованных дисперсных частиц становится непрерывной средой, а материал прослоек, бывший до этого момента непрерывной средой, наоборот, разделяется плоскостями стыковки на замкнутые микробъемы, т. е. диспергируется.

Таблица 1

**Модуль упругости при сжатии образцов, полученных при одинаковых концентрациях инициатора и ингибитора  
([ДАК]= $2 \cdot 10^{-2}$ , [ТНТ]= $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л)**

Условия полимеризации	$\Gamma, \%$	$E_{\text{сж}}, \text{ кГ/см}^2$
50°, 240 мин	35,8	54
20°, 150 суток	38,8	109
50°, 360 мин	41,0	134
60°, 180 мин	42,0	133
60°, 240 мин	53,3	503
60°, 365 мин	62,8	1592
100°, 25 час	68,0	2978
60°, 61 час	75,0	5640
50°, 240 мин + 100°, 24 час	75,1	10490
50°, 360 мин + 100°, 24 час	74,8	7396
60°, 180 мин + 100°, 24 час	77,8	9280
60°, 240 мин + 100°, 24 час	75,4	9072
60°, 365 мин + 100°, 24 час	77,0	10476
60°, 61 час + 100°, 24 час	77,4	8760
60°, 180 мин + $^{60}\text{Co}$ , 1 Мрад за 5 час	80,2	17360
60°, 180 мин + 100°, 24 час + $^{60}\text{Co}$ , 1 Мрад за 5 час	79,3	19337
60°, 61 час + 100°, 24 час + $^{60}\text{Co}$ , 1 Мрад за 5 час	80,4	20790
20°, 150 суток + $^{60}\text{Co}$ , 2 Мрад за 10 час	78,9	11136
20°, 150 суток + $^{60}\text{Co}$ , 11,5 Мрад за 10 час	79,0	16792
20°, 150 суток + $^{60}\text{Co}$ , 20 Мрад за 100 час	81,4	22306

Поэтому если модель монолитизации (стыковки) действительно работает, то вблизи  $\Gamma_m$  диффузионная проницаемость любых выбранных для этих целей пенетрантов должна скачкообразно уменьшаться (за счет инверсии). При этом ожидаемое изменение величины  $D$  составляет не сколько порядков. В качестве пенетрантов в настоящей работе были использованы ацетон, бензол, этанол.

Ожидаемую величину  $\Gamma_m$  можно оценить, основываясь на следующих соображениях. Расчеты, подтвержденные экспериментальными измерениями [4], показывают, что объемная доля частиц дисперсной фазы, отвечающая условию стыковки  $\gamma_c$ , зависит от формы частиц и от вида функции распределения частиц по размерам. Наиболее вероятным предположением в случае трехмерной полимеризации будет, конечно, сферическая форма частиц. Для таких частиц минимальное значение  $\gamma_c=0,65$  [4] имеет место в случае монодисперсного распределения. Наличие любых видов полидисперсности сдвигает величину  $\gamma_c$  в сторону значений, больших 0,65. Реальным случаем, конечно, будет полидисперсность, следовательно,  $\gamma_c > 0,65$ . Учитывая, что предельно достижимые значения глубины полимеризации  $\Gamma$  в случае ТГМ-3 при выбранных в настоящей работе условиях полимеризации колебались вблизи  $0,90 \pm 0,05$  и что локальная глубина полимеризации материала прослоек в худшем случае близка к нулю, оценка нижней границы  $\Gamma_m$  дает значение  $\Gamma_m > 0,5$ . Это позволило существенно сузить сферу поиска.

ТГМ-3 очищали по методике, описанной в работе [5], инициатор ДАК – перекристаллизацией последовательно в этаноле, бензоле и ацетоне, тринитротолуол (ТНТ) – перекристаллизацией из этанола. *n*-Бензохинон очищали сублимацией в вакууме.

Полимеризацию ТГМ-3 в блоке проводили в изотермических условиях или по ступенчатому режиму в интервале температур 20–100° в присутствии ДАК и ингибиторов тринитротолуола или бензохинона. Радиационную полимеризацию проводили при 20°  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  при дозах от 1 до 20 Мрад и мощностях дозы 55,6–319,4 рад/с. Глубину полимеризации определяли по плотности полимеров флотационным методом [6].

Модули сжатия полимеров ТГМ-3 определяли на консистометре Гепплера для цилиндрических образцов диаметром 3,5 и высотой 6 мм. Нагрузки на образец выбирали таким образом, чтобы величины деформации были обратимы и соответствовали истинной упругой деформации.

Таблица 2

Модуль упругости при сжатии образцов, полученных при различных условиях

Условия полимеризации	[ДАК] · 10 <sup>2</sup> , моль/л	[ТНТ] · 10 <sup>2</sup> , моль/л	Г, %	E <sub>сж.</sub> , кГ/см <sup>2</sup>
20°, 730 суток	—	—	78,4	15026
	0,65	—	80,7	15019
	1,31	—	77,7	17005
	3,27	—	79,8	15156
	3,27	1,00 *	75,7	13119
	3,27	0,94	71,3	7733
	3,27	2,36	71,3	6186
20°, 400 суток + 60°, 48 час	—	—	67,7	13709
	0,65	—	77,7	13626
	1,31	—	77,2	11628
	3,27	—	71,9	12917
	3,27	1,00 *	79,0	16385
	3,27	0,94	74,8	7924
	3,27	2,36	71,9	5784
20°, 400 суток + 60°, 48 час + 100°, 5 час	—	—	79,0	12392
	0,65	—	81,3	15054
	1,31	—	74,8	13597
	3,27	—	78,4	17324
	3,27	1,00 *	83,1	14134
	3,27	0,94	76,6	11188
	3,27	2,36	77,2	11344
20°, 400 суток + 100°, 5 час	1,31	—	83,3	14703
	3,27	—	79,9	15582
	3,27	0,94	79,3	12466
	3,27	2,36	81,3	6286
20°, 760 суток + <sup>60</sup> Co, 1 Мрад за 5 час	—	—	85,7	21828
	3,27	—	83,0	19552
	3,27	1,00 *	83,0	18809
	3,27	2,36	82,5	18196
20°, 760 суток + <sup>60</sup> Co, 2 Мрад за 10 час	—	—	83,6	18264
	3,27	—	81,9	19786
	3,27	1,00 *	83,0	23176
	3,27	2,36	80,7	17447
20°, 760 суток + <sup>60</sup> Co, 10 Мрад за 50 час	—	—	85,2	15710
	3,27	—	85,2	17518
	3,27	1,00 *	85,2	23738
	3,27	2,36	83,6	20337

\* Концентрация бензохинона.

Коэффициенты диффузии ацетона, бензола и этанола в полимер определяли сорбционным методом как из паровой фазы, так и при непосредственном контакте с жидкостью при температуре 20°. Удовлетворительное соответствие кинетических кривых сорбции и десорбции закону Фика позволило представить полученные результаты в терминах эффективных коэффициентов диффузии, хотя для целей настоящей работы можно было ограничиться сравнением скоростей сорбции (десорбции) в стационарных условиях. Погрешность в оценке величины  $D$  составляла ~30%.

На рис. 1 и 2 четко видна достаточно узкая область  $\Delta\Gamma$  (вблизи  $\Gamma_m \approx 75\%$ ), в которой происходит резкое (практически скачкообразное) изменение свойств сетчатого полимерного материала, что хорошо согласуется с гипотезой о наличии стадии монолитизации при радикально-инициированной полимеризации. Модуль упругости возрастает вблизи  $\Gamma_m \approx 75\%$  в интервале  $\pm 5\%$  от 7000 до 23 000 кГ/см<sup>2</sup>, т. е. в ~3,5 раза. Величина  $D$  уменьшается в том же интервале на ~3 порядка для ацетона. Такую же картину мы наблюдаем и в случае бензола и этанола (табл. 1-4).

Таблица 3

Коэффициент диффузии различных растворителей для образцов, полученных в широком диапазоне условий полимеризации

Условия полимеризации	$[ДАК] \cdot 10^2$ , моль/л	$[ТНТ] \cdot 10^2$ , моль/л	Г. %	$D \cdot 10^8$ , см <sup>2</sup> /с		
				ацетон	бензол	этанол
50°, 240 мин	2,00	5,00	35,8	181,230	136,774	—
20°, 150 суток	2,00	5,00	38,8	112,030	—	28,556
50°, 360 мин	2,00	5,00	41,0	84,800	—	—
60°, 180 мин	2,00	5,00	42,0	104,770	—	—
60°, 240 мин	2,00	5,00	53,3	74,400	—	10,405
60°, 365 мин	2,00	5,00	63,8	24,375	—	4,084
100°, 25 час	2,00	5,00	68,0	11,890	—	0,896
50°, 240 мин + 100°, 24 час	2,00	5,00	75,1	1,636	—	—
50°, 360 мин + 100°, 24 час	2,00	5,00	74,8	1,636	—	—
60°, 180 мин + 100°, 24 час	2,00	5,00	77,8	1,050	—	0,279
20°, 150 суток; $^{60}\text{Co}$ , 2 Мрад, 10 час	2,00	5,00	78,9	—	—	0,168
20°, 550 суток	—	—	77,7	6,768	0,698	0,546
	0,65	—	80,7	1,729	0,136	0,387
	1,31	—	77,7	2,701	0,258	0,491
	3,27	—	80,3	1,298	0,107	0,476
	3,27	1,00 *	77,6	7,806	1,178	0,758
	3,27	0,94	75,9	12,680	2,174	1,517
	3,27	2,36	73,8	17,240	3,101	1,104

\* Концентрация бензохинона.

Таблица 4

Коэффициент диффузии ацетона в образцах, полученных при различных условиях

Условия полимеризации	$[ДАК] \cdot 10^2$ , моль/л	$[ТНТ] \cdot 10^2$ , моль/л	Г. %	$D \cdot 10^8$ , см <sup>2</sup> /с
20°, 730 суток	—	—	78,4	0,982
	0,65	—	80,7	0,052
	1,31	—	77,7	0,047
	3,27	—	79,8	0,019
	3,27	1,00 *	75,7	3,736
	3,27	0,94	71,3	6,140
	3,27	2,36	71,3	9,502
20°, 400 суток + 100°, 5 час	—	—	82,4	0,474
	0,65	—	85,2	0,014
	1,31	—	83,9	0,019
	3,27	—	86,5	0,022
	3,27	1,00 *	80,5	0,050
	3,27	0,94	80,0	0,422
	3,27	2,36	78,6	0,911
20°, 400 суток + $^{60}\text{Co}$ , 1 Мрад за 5 час	—	—	85,1	0,007
	0,65	—	80,1	0,004
	1,31	—	82,5	0,009
	3,27	—	83,9	0,011
	3,27	1,00 *	83,9	0,028
	3,27	0,94	82,9	0,065
	3,27	2,36	81,6	0,331

\* Концентрация бензохинона.

Выбранный в настоящей работе в качестве объекта исследования ТГМ-3 является типичным представителем веществ, полимеризующихся по радикально-цепному механизму с образованием трехмерных (пространственно-сетчатых) структур. Поэтому полученная закономерность может быть общей для всех случаев радикально-инициированной трехмерной полимеризации. Такая универсальность кажется достаточно обоснованной еще и потому, что при широком варьировании способов полимеризации (вещественное инициирование или радиационное, температура, добавки ингибиторов, изменение скорости инициирования (табл. 1–4)) зависимость свойство — глубина полимеризации сохраняет универсальный характер. Обширный экспериментальный материал, содержащийся в табл. 1 – 4, специально приведен в полном объеме, чтобы показать универсальный характер полученной закономерности.

Еще раз подчеркиваем, что наблюдаемый «скачок» нельзя объяснить обычным гелеобразованием, так как гель-точка в выбранных условиях полимеризации диметакрилата достигается в области чрезвычайно низких глубин превращения: при  $\Gamma < 1\%$  [7]. «Скачок» является следствием монолитизации, сращивания надмолекулярных образований (зерен) или следствием второй гель-точки на надмолекулярном уровне.

Ранее [2] (также на примере трехмерной полимеризации эфиров метакриловой кислоты) была обнаружена антибатная зависимость скорости диффузии и предельной сорбции от величины  $\Gamma$  для пенетранта типа стабильного иминооксильного радикала, характер которой, по-видимому, можно объяснить увеличением в ходе полимеризации объемной доли дисперсных частиц за счет материала прослоек. Было показано, что пенетрант успевал сорбироваться за время эксперимента только в прослойках и не проникал в материал частиц при любом удлинении времени сорбции. Эти результаты вместе с результатами настоящей работы по изменению величины  $D$  в ходе полимеризации позволяют обоснованно полагать, что диффузионные проницаемости материала частиц и прослоек действительно несоизмеримы.

В заключение приведем ряд соображений о значении понимания роли стадии монолитизации для технологии получения полимерных материалов на основе олигоэфирокрилатов.

Нередко наблюдающиеся на практике ситуации с резким ухудшением свойств материалов при кажущейся неизменной глубине превращения, по-видимому, являются следствием скачкообразного изменения свойств на стадии монолитизации. Учитывая значительную погрешность технологических средств контроля глубины полимеризации ( $\pm 5\%$ ), увеличивающуюся\* в присутствии неполимеризационноспособных примесей, например растворителей, можно полагать, что большой разброс по свойствам вполне может быть обусловлен малым разбросом по глубинам полимеризации (отверждения), если выбранный способ отверждения приводит к значениям  $\Gamma$ , близким  $\Gamma_m$ . В этом случае особое значение приобретает усовершенствование средств технологического контроля  $\Gamma$ .

Авторы благодарят Б. А. Розенберга и В. И. Иржака за обсуждение работы и полезные замечания и В. С. Оськина за помощь в проведении эксперимента по радиационной полимеризации.

Отделение Института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
23 VII 1979

\* Поскольку в результате микросинерезиса неполимеризационно-способные примеси мигрируют из вещества зерен в вещество прослоек [2], наличие 5% растворителя в исходном диметакрилате (технологически реальное содержание) сдвигает эффективную глубину полимеризации на стадии монолитизации в сторону меньших значений  $\Gamma$  на  $\sim 5\%$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952; С. А. Гликман, Введение в физическую химию полимеров, Изд-во Саратовского ун-та, 1959, стр. 127.
2. Г. В. Королев, В сб. препринтов I Всесоюзной конференции по химии и физико-химии полимеризационноспособных олигомеров, Черноголовка, 1977.
3. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимиздат, 1934.
4. А. Б. Кандырин, В. Н. Кулезнег, Е. И. Чернин, А. С. Фрейдин, С. М. Гринберг, Колloidн. ж., 39, 5, 966, 1977.
5. Г. В. Королев, Л. Й. Махонина, Высокомолек. соед., A10, 245, 1968.
6. Houben-Weyl, bd. 3/1, 1955, s. 188.
7. А. А. Берлин, Т. Л. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967, стр. 153.

---

## A SOLIDIFICATION STAGE DURING RADICAL-INITIATED THREE-DIMENSIONAL POLYMERIZATION

Berezin M. P., Korolev G. V.

### Summary

The dependence of compression modulus and diffusion coefficient on the degree of conversion during the polymerization of triethylene glycol dimethacrylate has been studied. The data obtained testify the sharp variation of the polymer body properties within sufficiently narrow region of conversion that is in the good agreement with the hypothesis of the presence of a modification stage during the radically-initiated polymerization.

---