

УДК 541.64 : 542.952.

КОРРЕЛЯЦИЯ ВЫХОДА ЗОЛЯ И ГЛУБИНЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ
В ПРОЦЕССЕ РАДИКАЛЬНО-ИНИЦИИРОВАННОЙ
ТРЕХМЕРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*Березин М. П., Лагунов В. М., Бакова Г. М.,
Королев Г. В.*

Прослежена корреляция выхода золя и глубины превращения в процессе полимеризации олигоэфирокрилатов с различной функциональностью, охватывающей по диапазону практически все типы известных олигоэфирокрилатов. Исследование состава золя различными методами (ИК-спектроскопия, анализ двойных связей, калориметрия) показало, что весь золь состоит лишь из непрореагировавшего исходного олигомера на всех стадиях полимеризации, а образующийся густосетчатый полимер имеет предельную глубину превращения. Совокупность полученных результатов позволяет еще более детализировать микрогетерогенную модель процесса полимеризации.

Определение выхода растворимых продуктов (так называемая зольная фракция, или просто золь) по ходу процесса образования сетчатого полимера является одним из самых распространенных на практике методом оценки глубины превращения.

В одних случаях этот метод получил строгое теоретическое обоснование, как, например, при реакциях статистического спшивания макромолекул. В этом случае при заданном типе исходного ММР спицаемых макромолекул выход золя (S) однозначно определяет густоту сетки (глубину превращения) в спицом продукте (геле). Для некоторых типов ММР удается получить очень простые выражения для глубины превращения (Γ) как функции S [1]. В общем случае применяются расчеты на ЭВМ [2].

В других случаях, как, например, при трехмерной полимеризации олигомеров, выход золя не является единственным параметром, определяющим глубину превращения: вид функции $\Gamma=f(S)$ меняется по ходу полимеризационного процесса и зависит от условий полимеризации. Поэтому рассмотрение величины S в качестве мерила глубины превращения в общем случае трехмерной полимеризации олигомеров лишено всякого смысла.

В настоящей работе экспериментально определен вид функции $\Gamma=f(S)$ в случае олигомеров метакрилового ряда с различной функциональностью — от 4 до 12 (т. е. содержащих от 2 до 6 полимеризационноспособных метакрильных групп на молекулу исходного олигомера), полимеризующихся по радикально-цепному механизму. В общем случае функцию $\Gamma=f(S)$ удобно выразить следующим образом:

$$\Gamma_t = \Gamma_s V_s + \Gamma_r (1 - V_s), \quad (1)$$

где Γ_s , Γ_r и Γ_t — глубины превращения (доля функциональных групп, израсходованных на полимеризацию к моменту времени t) в растворимой части реакционной системы (в золе, экстрагируемом растворителем),

в нерастворимой части (геле) и суммарная соответственно, а V_s и $(1-V_s)$ – объемные доли золя и геля, определяемые по их выходам S и $(1-S)$. Это выражение универсально (не зависит от конкретного механизма), но неоднозначно (величина Γ_s , кроме S зависит еще от двух параметров Γ_s и Γ_r). Стимулом для настоящего исследования послужили полученные в последние годы результаты [3] по установлению механизма трехмерной радикально-инициированной полимеризации.

Действительно, согласно [3], трехмерная свободнорадикальная полимеризация протекает микрогетерогенным путем через образование в исходной жидкой среде локализованных густосетчатых макромолекулярных агрегатов (частиц микрогеля, зерен), концентрация которых в реакционной системе достигает предельного значения уже на самых ранних стадиях полимеризации ($\Gamma \approx 1\%$) и сохраняется практически постоянной на всем протяжении полимеризационного процесса. Начиная с вышеуказанной глубины полимеризации ($\Gamma \approx 1\%$), практически все цепи, инициируемые в объеме жидкого исходного олигомера, успевают прореагировать с мономерными звенями макромолекулярной сетки частиц микрогеля раньше, чем прорекомбинируют друг с другом. Это следует как из кинетических расчетов, так и из экспериментальных определений концентраций частиц микрогеля по ходу полимеризации методом спектров мутности [3, 4]. Если это действительно так, то реакционная система на любой стадии полимеризации должна состоять только из двух компонентов: сшитых макромолекул, из которых построены частицы микрогеля (нерастворимая часть реакционной системы, гель), и непрореагировавших еще молекул исходного олигомера (растворимая часть, золь). Иными словами, весь золь будет иметь глубину полимеризации $\Gamma_s=0$, и выражение (1) существенно упростится.

Другим стимулом настоящего исследования послужило широкое практическое применение определения выхода растворимых продуктов как метода контроля процесса отверждения в производстве полимерных материалов на основе олигоэфиракрилатов (ОЭА).

В качестве ОЭА с $n=2$ использован промышленный диметакрилат триэтиленгликоля марки ТГМ-3. ОЭА, содержащие 4 и 6 метакрильных групп в молекуле олигомера ($n=4$ и 6), – тетраметакрилат бис-(триметилолпропан)адипината (МТПА) и гексаметакрилат-бис-(пентаэритрит)адипината (МПА) – синтезированы по методике [5]. Все ОЭА очищали по методике, описанной в работе [6].

Инициатор – ДАК очищали перекристаллизацией последовательно из раствора в этаноле, бензоле и ацетоне. Ингибитор – триинитротолуол (ТНТ) очищали перекристаллизацией из раствора в толуоле. Полимеризацию ОЭА проводили в присутствии ДАК, а также в присутствии ТНТ при 60 и 90°.

Глубину полимеризации контролировали с помощью прецизионного микрокалориметра типа Кальве (ДАК-1-1) и флотационным методом в варианте дензиметрического титрования [7].

Экстракцию золя ацетоном проводили как из монолитных образцов, так и из дробленых (с диаметром крупинок 1 мм), при 20° и при температуре кипения ацетона в аппарате Сокслетта. Использование холодной и горячей экстракции дало идентичные результаты. Время, необходимое для полной экстракции золя, определялось путем вспомогательных кинетических измерений. Для дробленых образцов оно не превышало 3 суток при любых глубинах превращения и любых способах экстракции (холодная, горячая). Для монолитных образцов (цилиндрические с диаметром ~3,5 мм) с глубиной полимеризации, близкой к предельной (т. е. содержащих менее 10 вес.% золя), время полной экстракции при 20° достигает нескольких десятков суток (а в случае ТГМ-3 с глубиной полимеризации ~90% даже нескольких месяцев).

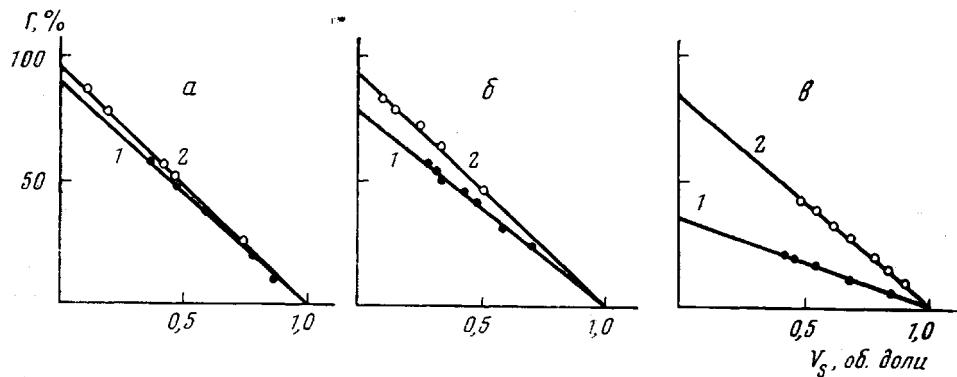
Анализ золя проводили методом озонирования двойных связей на приборе АДС-3, ИК-методом, гель-хроматографически и путем измерения теплоты полимеризации на микрокалориметре ДАК-1-1.

Для предотвращения спонтанной полимеризации и окисления золя использовали ингибиторы и антиоксиданты – иминоксильные свободные радикалы и гидрохинон.

Исследование состава золя, экстрагированного на различных стадиях полимеризации трех олигомеров, охватывающих по диапазону варьирования функциональности практически все типы известных ОЭА, показало,

что весь золь состоит лишь из непрореагировавшего исходного олигомера. Этот результат сохраняется в условиях широкого варырования способов экстракции золя (от многомесчной экстракции при комнатной температуре из монолитных образцов, до горячей экстракции кипящим растворителем размолотых образцов). Необходимым условием получения этого результата является применение в ходе экстракции ингибиторов и антиоксидантов. В противном случае неизбежны артефакты — окисление или окислительная полимеризация растворенного в экстрагенте олигомера.

Для установления состава золя определялась его непредельность (совпадающая с непредельностью исходного олигомера), проводилась обработка растворов золя осадителями с целью выявления наличия или отсутствия высокомолекулярных фракций (указывавшая на их отсутствие),



Зависимость выхода золя V_s от глубины полимеризации Γ (процент прореагировавших метакрильных групп) для ОЭА с различной функциональностью при 60° (1) и 90° (2): a — ТГМ-3 ($n=2$), b — МТПА ($n=4$), c — МПА ($n=6$)

а также применялся гель-хроматографический анализ и измерение теплот полимеризации. В последнем случае золь после отгонки экстрагента полимеризовался в калориметре по стандартной процедуре, и интегральная теплота полимеризации сравнивалась с таковой для контрольного образца исходного олигомера, полимеризованного в тех же условиях (результаты оказывались идентичными). Таким образом удалось показать, что действительно $\Gamma_s = 0$.

С учетом полученного результата выражение (1) существенно упрощается

$$\Gamma_t = \Gamma_r - \Gamma_r V_s \quad (2)$$

Чтобы выяснить, изменяется ли в ходе полимеризационного процесса величина глубины превращения Γ_r в нерастворимом полимере (геле), целесообразно изобразить зависимость экспериментально определяемой суммарной глубины полимеризации Γ_t от выхода золя в координатах $\Gamma_t - V_s$. Величина V_s легко определяется по экспериментальному выходу золя S делением на известную плотность исходного олигомера.

Из рисунка видно, что во всех случаях зависимость Γ_t от V_s имеет линейный характер, причем тангенс угла наклона прямых по абсолютной величине совпадает с отсечением по ординате. Такой вид зависимости $\Gamma_t = f(S)$ согласуется с выражением (2) при $\Gamma_r = \text{const}$.

Следовательно, глубина полимеризации Γ_r в нерастворимом полимере (геле) не изменяется при возрастании суммарной глубины полимеризации Γ_t по ходу полимеризационного процесса. В момент полного исчерпания исходного олигомера (т. е. в момент, соответствующий $V_s = 0$), как видно из уравнения (2), величина суммарной (т. е. экспериментально измеряемой) глубины полимеризации Γ_t достигает значения, равного глубине полимеризации в геле: $(\Gamma_t)_{V_s=0} = \Gamma_r$. Поскольку по достижении $V_s = 0$ дальнейшая полимеризация прекращается (экспериментальный факт), ве-

личина Γ_t достигает своего предельного значения $(\Gamma_t)_{\infty}$ и, следовательно, $(\Gamma_t)_{v_s=0} = (\Gamma_t)_{\infty} = \Gamma_r$. Иными словами, глубина полимеризации в частицах геля (зернах) Γ_r постоянна и равна предельно возможной глубине полимеризации $(\Gamma_t)_{\infty}$ на любых стадиях полимеризационного процесса. Таким образом, с самого начала полимеризации реакционная система состоит из двух компонентов — растворимого с глубиной полимеризации, равной нулю (исходный олигомер), и частиц геля (зерен) с предельно возможной глубиной превращения (с максимальной для данных условий степенью завершенности трехмерной структуры).

Этот результат, как видно из рисунка, отчетливо проявляется в случае любых метакрилатов, независимо от их функциональности. Однако с ростом функциональности наблюдается следующая закономерность: величина предельной глубины полимеризации падает и становится все более сильной функцией температуры, при которой проводится полимеризация. Это хорошо согласуется с ранее наблюдавшимся фактом зависимости критической глубины полимеризации Γ_k , при которой начинается автоторможение полимеризационного процесса, от функциональности диметакрилатов — с ростом функциональности величина Γ_k падает [5]. Причиной автоторможения является замораживание подвижности реагирующих групп в зоне реакции, вероятность которого возрастает с увеличением числа сшивок, приходящихся на выбранный фрагмент макромолекулы (т. е. с увеличением функциональности исходного олигомера). Для диметакрилата, олигомера с наименьшей функциональностью из трех изученных в настоящей работе, замораживание подвижности и связанная с ним остановка полимеризационного процесса происходит лишь при глубинах полимеризации, близких к 100%. Поэтому, естественно, повышение температуры, способствующее размораживанию подвижности, практически не влияет на величину $(\Gamma_t)_{\infty} = \Gamma_r$ (рисунок, а). В случае же гексаметакрилата (рисунок, в) остановка полимеризационного процесса происходит на глубинах, далеких от 100%, и поэтому повышение температуры заметно увеличивает $(\Gamma_t)_{\infty}$.

Полученный в настоящей работе результат — корреляция выхода золя и глубины трехмерной радикально-инициированной полимеризации в соответствии с соотношением (2) имеет по крайней мере два важных аспекта.

В чисто научном аспекте он позволяет детализировать далее микрогетерогенную модель процесса полимеризации, а именно: конкретизировать микротопологию зоны реакции в системе, состоящей из зерен полимера (микрогель) и прослоек исходного олигомера. Действительно, ранее было показано [3, 4], что концентрация зерен в ходе радикально-инициированной трехмерной полимеризации перестает возрастать уже на самых ранних стадиях превращения. Следовательно, начиная с самых ранних стадий, т. е. практически на всем протяжении, полимеризационный процесс осуществляется путем наращивания все новых и новых слоев полимера по периферии зерен (без образования новых зерен). При этом в растущем периферическом слое с еще незавершенной структурой, очевидно, будет существовать радиальный градиент глубин превращения, зависящий от значения $(\Gamma_r)_n$ на внутренней стороне периферического слоя, обращенного к центральной части зерна с полностью завершенной структурой (т. е. $(\Gamma_r)_n = (\Gamma_t)_{\infty}$), до $(\Gamma_r)_n = 0$ на внешней стороне, обращенной к прослойке исходного олигомера с нулевой глубиной полимеризации. Средняя глубина полимеризации в растущем периферическом слое, очевидно, будет иметь величину $\bar{\Gamma}$, лежащую в интервале между $(\Gamma_t)_{\infty}$ и 0: $\bar{\Gamma} = a(\Gamma_t)_{\infty}$, где $0 < a < 1$ (в частном случае, при линейном радиальном градиенте $a = 0,5$). Тогда средняя глубина полимеризации Γ_r во всем объеме зерна с учетом объема периферического слоя выразится соотношением

$$\Gamma_r = (1 - \gamma)(\Gamma_t)_{\infty} + a\gamma(\Gamma_t)_{\infty} = (1 - a\gamma)(\Gamma_t)_{\infty} \quad (3)$$

где γ — объемная доля растущего периферического слоя. Очевидно, что в конце полимеризационного процесса, когда достигается предельная глубина полимеризации и дальнейшая полимеризация прекращается, сам факт остановки полимеризации адекватен утверждению, что растущие периферические слои зерен прекратили свое существование, т. е. величина γ обратилась в нуль. Следовательно, в конце полимеризации соотношение (3) переходит в

$$\Gamma_r = (\Gamma_t)_\infty \quad (4)$$

На более же ранних стадиях полимеризации при $\gamma > 0$ справедливо соотношение (3), т. е.

$$\Gamma_r < (\Gamma_t)_\infty \quad (5)$$

Поскольку экспериментально наблюдается постоянство Γ_r на всех стадиях полимеризации (см. соотношение (2)), соотношения (4) и (5) не противоречат друг другу при условии $\gamma = 0$ не только в конце полимеризационного процесса, а во всем интервале глубин полимеризации. Физический смысл этого условия заключается в том, что реакция наращивания зерен протекает лишь в очень тонком периферическом слое, практически только на самой поверхности зерен. Возможная модель такого процесса — горизонтальная укладка на поверхности зерен (с завершенной структурой) полимерных цепей, прорастающих из объема жидких прослоек. Аналогом такой модели может служить «намотка» растущих полимерных цепей на плотно упакованный клубок (зерно).

Возможно, что наблюдавшаяся закономерность является общей для любых процессов трехмерной радикально-инициированной полимеризации. Во всяком случае, кроме олигомеров акрилового ряда она наблюдалась также при полимеризации *n*-дивинилбензола [8].

Другим аспектом полученного в настоящей работе результата является чисто практический — пригодность соотношения (2) для экспериментального определения глубины полимеризации путем золь-гель-анализа. Как видно из соотношения (1), оценка Γ_r из данных золь-гель-анализа в общем случае возможна лишь с очень большой погрешностью: в пределе можно ошибиться в n раз, где n — число непредельных групп в молекуле олигомера, т. е. даже в наиболее благоприятном случае при $n=2$ можно ошибиться в 2 раза. Это связано с тем, что обе величины Γ_r и Γ_s , входящие в соотношение (1), зависят от параметров полимеризационного процесса и изменяются по ходу полимеризации в широких пределах: величина Γ_s от 0 до $100 \cdot n^{-1}\%$, а Γ_r от $100 \cdot n^{-1}$ до $(\Gamma_t)_\infty$.

Соотношение (2), получающееся из уравнения (3) с учетом результатов настоящей работы ($\Gamma_s=0$ и $\Gamma_r=(\Gamma_t)_\infty$), на всем протяжении полимеризационного процесса позволяет однозначно определить глубину полимеризации Γ_r по выходу растворимых продуктов методом экстракции. Для этого необходимо лишь предварительно определить величину $(\Gamma_t)_\infty$ независимым методом, например флотационным [7], ИК-спектроскопическим [9] или путем химического анализа остаточной ненасыщенности [10]. Если при этом величина $(\Gamma_t)_\infty$ для данного олигомера заметно отличается от 100%, ею следует пользоваться для определения Γ_r только в ходе полимеризационных процессов, протекающих при температуре, при которой проводилось измерение $(\Gamma_t)_\infty$ (из-за существенной температурной зависимости $(\Gamma_t)_\infty$, рисунок, б, в). Преимущество предлагаемого метода определения глубины полимеризации — чрезвычайная простота аппаратурного оформления при вполне удовлетворительной точности.

В заключение авторы выражают благодарность И. С. Кочневой за участие в экспериментальной части работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Чарлсби, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962.
2. В. И. Иржак, Докторская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1978.
3. Г. В. Королев, Доклады на I Всесоюзной конференции по химии и физикохимии полимеризационноспособных олигомеров, Черноголовка, ОИХФ АН СССР, 1977.
4. В. П. Рошупкин, Б. В. Озерковский, Ю. Б. Калмыков, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., A19, 4, 699, 1977.
5. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967.
6. Г. В. Королев, Л. И. Махонина, Высокомолек. соед., A10, 245, 1963.
7. Houben-Weyl, Bd 3/4, S, 188, 1955.
8. Ю. М. Бабушкин, Кандидатская диссертация, МГУ, 1977.
9. М. М. Могилевич, М. И. Архипов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1961, № 1, стр. 57.
10. G. Azo, J. Polymer Sci., 39, 475, 1959.

CORRELATION BETWEEN A SOL YIELD AND DEGREE OF CONVERSION IN RADICAL-INITIATED THREE-DIMENSIONAL POLYMERIZATION

Berezin M. P., Lagunov V. M., Bakova G. M., Korolev G. V.

Summary

The correlation between a sol yield and degree of conversion during the polymerization of oligoetheracrylates of various functionality including all the types of oligoetheracrylates has been studied. The study of the sol composition by various methods (IR-spectroscopy, the analysis of double bonds, calorimetry) shows that sol consists only of unreacted initial oligomer at all the stages of the polymerization, and the dense network polymer being formed has a maximal degree of conversion. All the data obtained permit to detail the microheterogeneous model of the polymerization process.
