

УДК 541(15+64):539.2

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ УПОРЯДОЧЕННОСТИ  
ЖИДКИХ ОЛИГОМЕРОВ НА КИНЕТИКУ РАДИАЦИОННОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

*Дуфлот В. Р., Файзи Н. Х., Чикин Ю. А.*

Измерены зависимости вязкости олигомеров диметакрилатов *n*-этиленгликоля ( $n \geq 1$ ) от температуры, по которым рассчитаны средние степени ассоциации. Методом ИК-спектроскопии изучена кинетика радиационной полимеризации ряда диметакрилатов. Получены линейные зависимости максимальной скорости радиационной полимеризации от средней степени ассоциации и предельной степени конверсии от молекулярной массы олигомерного блока.

Зависимость скорости и глубины полимеризации олигомеров от длины олигомерного блока между двойными связями изучали различные исследователи [1–3] для разных классов олигомеров. Полимеризацию инициировали как химическими инициаторами [1], так и ионизирующими излучением [2, 3]. Было показано, что с увеличением длины олигомерного блока возрастает предельная глубина и скорость полимеризации. Увеличение скорости полимеризации с ростом длины олигомерного блока объясняется двояко. В некоторых работах увеличение скорости связывали с нарастанием вязкости системы и относительным уменьшением вследствие этого константы скорости реакции обрыва цепи [1], в других – существованием лабильных заготовок [4], «надмолекулярных образований» [5], структурно-упорядоченных элементов [6] в жидких олигомерах с выгодным для полимеризации расположением двойных связей, причем количество молекул олигомеров в упорядоченном состоянии возрастает с увеличением длины олигомерного звена. Второе объяснение представляется нам более правильным, однако количественные зависимости скорости полимеризации от степени упорядоченности в вышеупомянутых работах не приведены. В работе [7] сделана попытка получить количественную зависимость скорости полимеризации ряда олигомеров от их химического строения. Однако эти оценки степени упорядоченности кажутся нам в настоящее время недостаточно корректными (несмотря на то, что общий вид полученных зависимостей совпадает с приводимыми нами ниже), так как получены экстраполяцией результатов для высокомолекулярных олигомеров (с молекулярной массой больше, чем молекулярная масса ТГМ-13) на низкомолекулярные. К тому же чистота использованных для кинетических измерений олигомеров (~90% основного вещества) недостаточна.

Мы использовали формулу, полученную в работе [8], для обработки вискозиметрических измерений ряда диметакрилат-*n*-этиленгликолов ( $n=1, 2, 3, 4$ ) с целью получения средней степени ассоциации и сопоставили ее со скоростью радиационной полимеризации.

Все диметакрилаты были очищены вакуумной ректификацией по разработанной нами методике. Строение и состав диметакрилатов подтверждены данными элементного, химического и физико-химического анализа, ИК-спектроскопии и гель-проникающей хроматографии. Основные физико-химические характеристики использованных диметакрилатов приведены в табл. 1.

Исследуемые диметакрилаты не содержали ингибитор. Полимеризацию инициировали  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$ , интенсивность излучения которого составляла 18,9 рад/с. Для исследования кинетики радиационной полимеризации использовали метод ИК-спектро-

Таблица 1

Характеристика использованных диметакрилат-*n*-этиленгликолей \*

Диметакрилат	Обозна- чение	ММ		Элементный анализ, %				Бромное число Br/100 г вещества		Плотность $d_{20}^{\circ}$ , г/см <sup>3</sup>	
		расчитана	определенна по данным ИК-спект- роскопии	C	H	C	H	вычисле- но	найде- но		
				вычислено	найдено	вычисле- но	найде- но				
Этиленгликоли Диэтиленгли- коли	TGM-1 TGM-2	198,3 242,3	196 244	60,60 —	7,12 —	60,33 —	6,85 —	161,32 133,23	161,7 131,0	1,0460 1,0681	
Триэтиленгли- коли	TGM-3	286,3	284	58,73	7,74	57,22	7,65	112,0	111,8	1,0777 **	
Тетраэтилен- гликоли	TGM-4	330	340	—	—	—	—	94,67	94,57	1,0818 ***	

\* По данным ГПХ — хроматографически чистый.

\*\* Плотность измерена при 24,1 и \*\*\* 22,6°.

Таблица 2

## Вязкость олигомеров в зависимости от температуры

TGM-1		TGM-2		TGM-3		TGM-4	
T°	$\eta$ , сСт						
22,0	2,91	19,6	7,02	21,2	9,82	19,0	15,5
29,4	2,49	20,5	6,75	29,3	7,30	25,1	12,1
38,8	2,08	29,0	5,18	39,6	5,37	29,6	10,4
49,4	1,75	39,1	3,92	49,1	4,23	39,4	7,56
59,0	1,55	48,2	3,08	59,0	3,44	45,5	6,38
68,9	1,38	57,7	2,61	68,5	2,88	55,6	4,94
80,4	1,25	68,2	2,18	77,5	2,49	60,1	4,47
—	—	76,9	1,92	—	—	68,1	3,77
—	—	—	—	—	—	76,5	3,26

скопии [9]. ИК-спектры регистрировали на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре «Specord IR-75». Кювету с веществом периодически подвергали действию  $\gamma$ -излучения. Об убыли двойных связей в системе судили по уменьшению интенсивности полосы поглощения при  $1645 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям двойной связи.

Вязкость диметакрилатов измеряли в капиллярных вискозиметрах типа ВПЖ-1. Для предотвращения полимеризации диметакрилатов за время измерений добавляли следовые количества гидрохинона. Повторные измерения вязкости при различных температурах показали отсутствие полимеризации во время опыта. Температуру терmostатирования поддерживали с точностью  $0,1^\circ$ . Плотность диметакрилатов определяли пикнометрически. В табл. 2 приведены результаты измерения вязкости диметакрилатов.

В работе [8] приведены расчеты степени ассоциации для ряда неассоциированных жидкостей (*n*-пентан, *n*-гексан, *n*-гептан, *n*-октан, метилизобутиловый эфир,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , гексадекан) на основе температурной зависимости вязкости. Показано, что отступление  $\alpha$  от единицы в среднем не превышает 10%. Там же приведены расчеты для других произвольно выбранных веществ ( $\text{CCl}_4$ , бензол, уксусная кислота, бутанол, этанол). Эти расчеты показывают полное соответствие расчетных данных существующим взглядам на степень ассоциации исследованных жидкостей и данным спектроскопических измерений для ряда веществ. Более того, расчеты плотности, проведенные в работе [8] на основе предложенной формулы, показывают, что отличие расчетных данных от экспериментальных составляет 2,6%.

Поэтому мы рассчитывали среднюю степень ассоциации по формуле, предложенной в работе [8]

$$\alpha = \frac{2Nh}{\eta} \cdot \frac{\rho}{M} \exp \left( 1 - \frac{T}{\eta} \frac{d\eta}{dT} \right),$$

где  $N$  — число Авогадро,  $h$  — постоянная Планка,  $\rho$  — плотность,  $M$  — молекулярная масса,  $\eta$  — динамическая вязкость,  $T$  — абсолютная температура.

Расчет проводили на ЭВМ. В исследованном диапазоне температур ТГМ-1 является неассоциированной жидкостью, т. е.  $\alpha=1$ . Остальные диметакрилаты ассоциированы, причем средняя степень ассоциации уве-

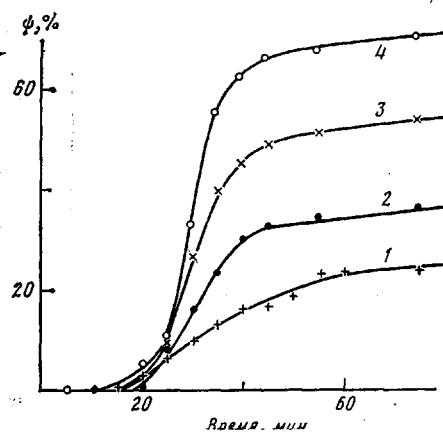


Рис. 1

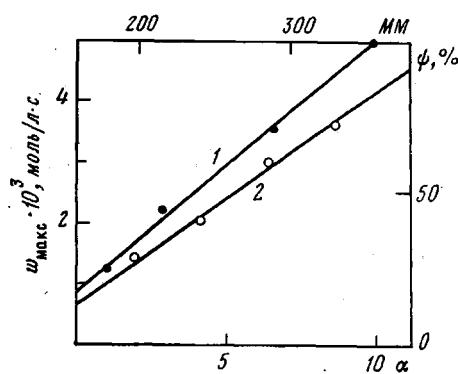


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени конверсии двойных связей от времени облучения: ТГМ-1 (1), ТГМ-2 (2), ТГМ-3 (3) и ТГМ-4 (4)

Рис. 2. Зависимость максимальной скорости полимеризации диметакрилатов от средней степени ассоциации (1) и предельной глубины конверсии двойных связей от ММ олигомеров (2)

личивается с увеличением длины олигомерного блока между двойными связями.

С ростом температуры степень ассоциации уменьшается, так что при  $\sim 60^\circ$  все использованные олигомеры не ассоциированы. Следует отметить, что пределы применимости, предложенной в работе формулы [8], ограничены, так как при более высоких температурах  $\alpha < 1$ , тогда как она должна оставаться равной 1 (табл. 3).

Таблица 3

Зависимость средней степени ассоциации  $\alpha$  от температуры

T°	Средняя степень ассоциации $\alpha$		
	ТГМ-2	ТГМ-3	ТГМ-4
22	2,8	6,3	10,0
30	2,2	2,8	4,0
40	1,5	1,7	2,0

На рис. 1 приведена серия кинетических кривых, рассчитанных из ИК-спектров исследованных диметакрилатов в процессе их радиационной полимеризации. Из рисунка видно, что предельная степень полимеризации и максимальная скорость полимеризации растут с увеличением олигомерного блока между двойными связями, что совпадает с литературными данными.

На рис. 2 представлена зависимость максимальной скорости радиационной полимеризации от средней степени упорядоченности оли-

томеров (прямая 1) и предельной степени конверсии от молекулярной массы (прямая 2). Полученная линейная зависимость свидетельствует о том, что степень ассоциации жидкого олигомера является одним из факторов, определяющих не только строение получаемого полимера, но и кинетику полимеризации.

Линейная зависимость предельной степени конверсии от молекулярной массы (длины олигомерного блока между двойными связями) представляется более тривиальной, так как говорит лишь о большей подвижности (кажущейся реакционной способности) «подвешенной» к полимерной цепи двойной связи.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967.
2. Okada T., Kaji K. Nuclear. Sci. Abstrs, 1975, v. 32, № 7, p. 1634.
3. Амелина М. А., Макашов Г. Ф., Хорошилова И. П., Бочарников В. К., Бублик В. А. Пласт. массы, 1971, № 4, с. 5.
4. Булатов М. А., Спасский С. С. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 3, с. 600.
5. Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 11, с. 2313.
6. Берлин А. А., Творогов Н. Н., Королев Г. В. Докл. АН СССР, 1966, т. 170, № 5, с. 1073.
7. Чикин Ю. А., Больбит Л. Г., Ломоносова Н. В., Никулина И. Г., Файзи Н. Х. Тез. Международного симпозиума по макромолекулярной химии. М.: Наука, 1978.
8. Образцов В. И., Хрусталева А. А. Ж. физ. химии, 1973, т. 47, № 4, с. 812.
9. Файзи Н. Х., Чикин Ю. А., Соловьотова Н. А., Луховицкий В. И., Карпов В. Л. Ж. прикл. спектроскопии, 1976, т. 24, № 1, с. 172.

Филиал Научно-исследовательского  
физико-химического института  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
17.VI.1981

#### INFLUENCE OF THE STRUCTURAL ORDERING OF LIQUID OLIGOMERS ON KINETICS OF RADIATION-INDUCED POLYMERIZATION

Duflot V. R., Faizi N. Kh., Chikin Yu. A.

#### Summary

The dependences of viscosity of *n*-ethylene glycol dimethacrylates oligomers ( $n \geq 1$ ) on temperature have been measured, and following these dependences the average degrees of association have been calculated. The kinetics of the radiation-induced polymerization of some dimethacrylates was studied by IR-spectroscopy method. The linear dependences of the maximal rate of radiation-induced polymerization on the average degree of association and of the limit conversion on the molecular mass of oligomer block were obtained.