

УДК 541(64+15):547.39:536.7

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НА РАДИАЦИОННУЮ ПОСТПОЛИМЕРИЗАЦИЮ В СИСТЕМЕ МЕТИЛАКРИЛАТ — СПИРТ

Большаков А. И., Баркалов И. М.

Исследовано влияние фазовых переходов (расстекловывание, кристаллизация, плавление) на постполимеризацию спиртового раствора метилакрилата. В температурной области полимеризации (105–260 К) растущие полимерные цепи практически не рекомбинируют и изменение скорости реакции связано с изменением молекулярной подвижности реагентов при фазовых превращениях.

Пространственное расположение и прочность связи мономерных молекул в твердой матрице существенным образом должны сказываться как на кинетике твердофазной полимеризации, так и на структуре образующегося полимера. Такая связь в ряде случаев была экспериментально продемонстрирована [1, 2].

Процесс фазового превращения, связанный с изменением молекулярной подвижности и взаимной упорядоченности мономерных молекул, в ряде случаев может приводить к изменениям кинетики полимеризации. Еще в работе [3] была проанализирована ситуация резкого ускорения полимеризации при кристаллизации из переохлажденного состояния благодаря возникновению вдоль фронта фазового превращения короткоживущих слоев с упорядоченными и достаточно подвижными молекулами (лабильные заготовки).

Представлялось интересным в рамках одной системы проанализировать роль различных фазовых превращений в кинетике постполимеризации, что и явилось целью данной работы.

Предварительно высущенный прокаленным CaCl_2 метилакрилат (МА) перегоняли в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 301 К/130 кПа. Этанол специальной очистке не подвергали. Фазовое состояние систем и кинетику постполимеризации изучали по калориметрической методике [4]. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре ЭПР-2 ИХФ АН СССР. Образцы готовили в стеклянных ампулах, дегазировали на вакуумной установке и запаивали. Облучение образцов проводили при 77 К γ -квантами ^{60}Co мощностью дозы $8,5 \cdot 10^3$ Дж/кг. Суммарный выход полимера определяли гравиметрически после размораживания радиолизованного образца до комнатной температуры. Непрореагировавший мономер и спирт отделяли от полимера высушиванием его в вакууме до постоянного веса.

При быстром замораживании раствора МА в этиловом спирте система полностью переходит в стеклообразное состояние. Калориметрическая крияя размораживания такого стеклообразного раствора представлена на рис. 1, а. Характерная «ступенька» в изменении теплоемкости при $T \approx 102$ К сопровождает процесс размягчения стекла и переход системы в состояние вязкой переохлажденной жидкости. В ходе дальнейшего нагревания в температурном интервале 125–130 К образец полностью закристаллизовывается, причем каждый компонент образует собственную кристаллическую fazу. Эндотермические пики плавления этанола и МА наблюдаются при 150–165 и 175–190 К. Качественно подобная картина фазовых превращений сохраняется при изменении концентрации МА в исходном растворе от 17 до 32 %.

Рассмотрим далее, как перечисленные выше фазовые превращения влияют на радиационную постполимеризацию в этой системе.

Область размягчения стекла и переохлажденной жидкости. При разо-

гревании стеклообразного раствора МА в этаноле, содержащего стабилизированные при низкотемпературном радиолизе радикалы $[R']_0$, вблизи области размягчения стекла наблюдается их частичная гибель и образование радикалов растущей полимерной цепи $[R_p']$ (рис. 1, σ) (подробнее см. в работах [5, 6]). Получившиеся макрорадикалы $[R_p'] \sim 0,5[R']_0$ в переохлажденной жидкости обладают настолько низкой трансляционной подвижностью, что рекомбинации их практически не происходит (рис. 1, σ). Однако подача мономерных молекул к растущему радикалу обеспечивается достаточно эффективно, и полимеризация протекает в режиме безобрывного роста полимерных цепей (рис. 1).

На рис. 1, δ представлено изменение скорости постполимеризации (скорости тепловыделения) в ходе разогревания радиолизованного образ-

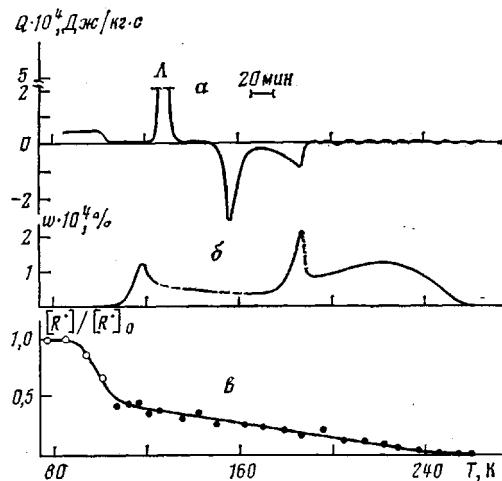


Рис. 1

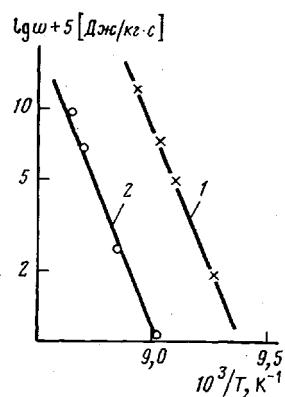


Рис. 2

Рис. 1. Калориметрическая кривая разогревания необлученного стеклообразного 32%-ного раствора МА в этаноле (a), изменение скорости полимеризации w (b) и концентрации радикалов (c) при изменении температуры для γ -облученного образца. Темные точки соответствуют концентрации зародившихся полимерных цепей
Рис. 2. Аррениусовская зависимость на начальных участках скорости полимеризации для γ -облученных 17%- (1) и 32%-ных (2) спиртовых стеклообразных растворов

ца. Поскольку при прохождении областей фазовых превращений калориметрическая установка измеряет суперпозицию двух тепловых процессов, в этих областях представляется возможным определение лишь усредненной за время прохождения области перехода скорости постполимеризации.

В переохлажденной жидкости скорость постполимеризации возрастает с ростом температуры (рис. 1, δ). На рис. 2 приведена аррениусовская анаморфоза температурной зависимости скорости полимеризации в этой области. Хотя эффективная энергия активации постполимеризации при переходе от 17- к 32%-ному раствору практически не меняется ($E_{\text{эфф}} \approx 42$ кДж/моль) (рис. 2), скорость процесса с увеличением концентрации мономера резко уменьшается. Поскольку концентрация растущих полимерных радикалов в обоих случаях одинакова ($[R_p'] \sim 0,5[R']_0$), возможны следующие причины такой необычной зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера: 1) увеличение скорости процесса при переходе к более разбавленному раствору связано с увеличением длины кинетической цепи; 2) с увеличением концентрации мономера возрастает вязкость переохлажденной жидкости, что приводит к уменьшению эффективной константы скорости роста полимерной цепи. Вторая причина представляется менее вероятной, поскольку диффузионные затруднения должны сказаться на энергии активации.

Уменьшение скорости постполимеризации с увеличением исходной концентрации мономера приводит к тому, что в температурной области,

отвечающей переохлажденной жидкости, уменьшается и общая конверсия мономера с 85 (для 17%-ного раствора) до 10% (для 32%-ного раствора).

Таким образом, при переходе системы из стеклообразного состояния в переохлажденную жидкость резко возрастает скорость постполимеризации. Однако начинающийся процесс формирования кристаллической фазы приводит к существенному снижению скорости постполимеризации (рис. 1, б).

Область кристаллизации. При образовании кристаллической фазы из переохлажденной жидкости растущие полимерные радикалы захватываются, по-видимому, в мономерных кристаллитах. Концентрация $[R_p]$ при этом практически не меняется (рис. 1, в). Локальная концентрация мономера вблизи растущего радикала при кристаллизации возрастает, тем не менее скорость постполимеризации резко уменьшается. По-видимому, в процессе кристаллизации образца происходит существенное уменьшение трансляционной подвижности мономерных молекул. Действительно, для кристаллического МА установлено, что его постполимеризация протекает с заметной скоростью лишь в области предплавления, когда возрастает трансляционная подача мономерных молекул к растущему макрорадикалу [7].

Область кристаллической фазы. После того как весь образец закристаллизовался, скорость постполимеризации МА хотя и резко уменьшилась, но не спала до нуля (рис. 1, б). Во всей температурной области существования кристаллической фазы (130–150 К) до предплавления МА скорость постполимеризации слабо зависит от температуры, а плавление спирта не влияет на полимеризацию и кинетику гибели растущих макрорадикалов. Известно, что скорость постполимеризации в предплавлении в мелких дефектных кристаллах МА выше, чем в хорошо сформированных [7]. В нашем случае при кристаллизации МА из переохлажденного спиртового раствора образуются, по-видимому, сильно дефектные и более мелкие кристаллы, что и обусловливает наблюдаемую скорость постполимеризации во всей области кристаллической фазы (рис. 1, б).

Область плавления. Как видно из рис. 1, б, плавление этанола не приводит к каким-либо изменениям в скорости полимеризации. Не происходит также заметного изменения и концентрации $[R_p]$ (рис. 1, в). Следовательно, растущие макрорадикалы в ходе кристаллизации образца были, по-видимому, захвачены в кристаллическую фазу МА и поэтому при плавлении этанола не наблюдается их гибели и изменений в скорости постполимеризации.

В области предплавления МА, как и следовало ожидать, скорость постполимеризации увеличивается (рис. 1, б). При этом концентрация растущих макрорадикалов практически не изменяется даже при переходе системы в жидкое состояние (рис. 1, в). Поскольку не происходит гибели активных центров при образовании жидкой фазы, возрастание скорости полимеризации в области предплавления мономера следует связать с увеличением длины полимерных цепей – рост молекулярной подвижности в системе приводит к ускорению подачи мономера к растущему макрорадикалу. Общая конверсия мономера в области плавления МА для 32%-ного раствора в этаноле не превышает 10%.

Жидкая фаза. При переходе всей системы в жидкую фазу образуется гетерогенная смесь, так как полимер, образовавшийся в ходе размораживания образца, выделяется в собственную фазу. При этом возникает более или менее жесткая пространственная изоляция растущих макрорадикалов, препятствующая их гибели. Действительно, из рис. 1, в видно, что в жидкой фазе в довольно широкой температурной области сохраняется заметная концентрация растущих макрорадикалов. Поэтому постполимеризация МА в этой фазе наблюдается в широком интервале температур (190–260 К) (рис. 1, б).

Следовательно, постполимеризация МА в жидкой фазе протекает как гетерогенный процесс, и пространственная изоляция растущих полимерных радикалов при образовании полимерной фазы в осаждающей среде становится неизбежной.

Таким образом, в ходе размораживания радиолизованного при 77 К стеклообразного раствора МА в этаноле при переходе системы в состояние переохлажденной жидкости наблюдается резкое возрастание скорости постполимеризации. Полимеризация протекает по механизму «живых» цепей, причем средняя длина кинетических цепей, по-видимому, возрастает с уменьшением исходной концентрации МА в растворе, формирование кристаллической фазы существенно снижает скорость полимеризации. Трансляционная подвижность мономерных молекул в кристаллической фазе резко понижена, что и приводит к уменьшению скорости процесса. Образовавшиеся в переохлажденной жидкости макрорадикалы захватываются в кристаллическую фазу мономера и в области предплывания, когда возрастают молекулярная подвижность, происходит увеличение скорости полимеризации. В жидкости полимер образует собственную фазу; происходит, по-видимому, некоторая пространственная изоляция активного центра, препятствующая рекомбинации макрорадикалов, и полимеризация наблюдается в довольно широком температурном интервале.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карпухин О. Н. Успехи химии, 1978, т. 47, № 6, с. 1119.
2. Шкловер В. Е., Бокий Н. Г., Стручков Ю. Т. Успехи химии, 1977, т. 46, № 6, с. 1368.
3. Карагин В. А., Кабанов В. А. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1964, т. 9, № 6, с. 602.
4. Баркалов И. М., Кирюхин Д. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 729.
5. Большаков А. И., Михайлов А. И., Баркалов И. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 8, с. 1820.
6. Большаков А. И., Михайлов А. И., Баркалов И. М., Гольданский В. И. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 19, № 10, с. 781.
7. Ким И. П., Кирюхин Д. П., Баркалов И. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1826.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию:
24.IX.1982

INFLUENCE OF PHASE TRANSFORMATIONS ON RADIATION-INDUCED- POSTPOLYMERIZATION IN THE METHYL ACRYLATE — ALCOHOL SYSTEM

Bol'shakov A. I., Barkalov I. M.

Summary

Influence of phase transitions (devitrification, crystallization, melting) on postpolymerization of alcohol solution of methyl acrylate has been studied. In the temperature range of polymerization proceeding (105–260 K) the recombination of propagating polymer chains practically does not take place and the change of the rate of the reaction is related with the change of molecular mobility of reactants at phase transformations.