

УДК 541.64:542.952

## МИКРОПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИНИЦИATORA В ПРОЦЕССЕ РАДИКАЛЬНО-ИНИЦИИРОВАННОЙ ТРЕХМЕРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИМЕТАКРИЛАТА ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

*Лагунов В. М., Березин М. П., Голиков И. В., Королев Г. В.*

При определении методом ЭПР предельных концентраций метакрильных радикалов  $[R_m]_{pr}$ , стабилизированных в матрице полимеров диметакрилата триэтиленгликоля, обнаружено, что величина  $[R_m]_{pr}$ , генерированных радиационным способом, в 3–10 раз больше, чем при фотохимическом генерировании с применением вещественных инициаторов. Сделан вывод, что вещественный источник радикалов распределен неравномерно в объеме полимера и локализован в достаточно изолированных микрообластях с суммарным объемом, в 3–10 раз меньшим полного объема полимера. Поскольку до начала полимеризации инициатор находится в виде гомогенного раствора, предполагается, что в ходе трехмерной полимеризации происходит микроперераспределение инициатора. Это явление рассмотрено с позиций микрогетерогенного механизма трехмерной полимеризации и подтверждено независимыми экспериментами по диффузионному зондированию областей обитания метакрильных радикалов в полимере молекулами радикальных акцепторов.

Исследования, проведенные в области трехмерной полимеризации [1, 2], позволили установить, что практически на самых ранних стадиях превращения олигоэфиракрилатов (ОЭА) полимеризационная система перестает быть гомогенной и состоит из дискретных макромолекулярных агрегатов, сформированных в виде плотных зерен, окруженных рыхлыми прослойками [3]. Разность густот сетки в зернах и прослойках обуславливает тенденцию к микрообъемному (локальному) перераспределению жидких компонентов реакционной системы — в соответствии с соотношением Флори-Ренера [4] жидкость может отжиматься из плотного материала зерен в рыхлый материал прослоек [5]. Очевидно, что микроперераспределение жидких компонентов (непрореагировавшего олигомера, пластификаторов и др.) автоматически должно повлечь за собой микроперераспределение твердых веществ, растворимых в жидких компонентах,— инициаторов, ингибиторов и т. д.

В настоящей работе предпринята попытка экспериментально обнаружить явление микроперераспределения инициаторов в процессе трехмерной радикально-инициированной полимеризации ОЭА радиоспектрометрическим методом. Он базируется на способности полимерной матрицы ОЭА стабилизировать метакрилатные радикалы  $R_m$ , образующиеся при взаимодействии первичных инициирующих радикалов  $R_n$  с подвешенными к жесткому трехмерному каркасу фрагментами макромолекул  $M$ , содержащими метакрилатные двойные связи. К стабилизованным  $R_m$  в данном случае относятся только те радикалы, характеристическое время взаимодиффузии которых (приводящее к гибели  $R_m$ ) больше времени наблюдения. Форма спектров ЭПР стабилизированных в полимерной матрице ОЭА радикалов, не зависит от способов их генерирования (радиационный, фотохимический, термический), различающихся природой  $R_n$ , т. е. в густосетчатых полидиметакрилатах накапливаются всегда одни и те же метакрилатные радикалы, являющиеся продуктом вторичной реакции  $R_n + M \rightarrow R_m$ . Содержание  $M$  в полимерной матрице при любых практически достичимых глубинах полимеризации на несколько порядков превышает коли-

чество генерируемых радикалов  $R_{\alpha}$ . Поэтому образование и стабилизация  $R_m$  происходит всегда только в том микрообъеме, где появляются  $R_{\alpha}$  при регенерации (местах локализации инициатора). Следовательно, распределение  $R_m$  в объеме будет отражать объемное распределение инициатора в полимере. Данная предпосылка послужила методической основой радиоспектрометрического исследования микроперераспределения инициаторов при полимеризации ОЭА.

В работе использовали диметакрилат триизиленгликоля (ТГМ-3) промышленного производства, очищенный по методике [6]. Полимерные образцы для исследования получали со следующими инициаторами: ДАК, метиловый эфир бензоина, бензил и пероксид бензоила. ДАК очищали перекристаллизацией последовательно из раствора в этаноле, бензole и ацетоне, остальные инициаторы использовали квалификации ч. Глубину полимеризации ТГМ-3 контролировали по плотности флотационным способом [7].

Генерацию стабилизованных матрицей метакрилатных радикалов осуществляли  $\gamma$ -облучением на установке  $^{60}\text{Co}$  (мощность дозы 317 рад/с) и фотолизом указанных инициаторов лампой ДРШ-500 с расстояния 0,4 м. Форму ЭПР-спектров, стабилизованных полимерной матрицей радикалов, регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1306 при 298 К.

Диффузионное зондирование полимерных образцов, содержащих  $R_m$ , проводилось газообразной окисью азота, полученной по методике [8]. Ампулы с объемом, превышающим в  $\sim 100$  раз объем помещенного в них исследуемого полимерного образца, продували NO, запаивали и помещали в резонатор радиоспектрометра.

На рис. 1 представлены кинетические кривые накопления стабилизованных метакрилатных радикалов в полимере ТГМ-3 при фотолизе оставшегося после полимеризации вещественного инициатора I. Независимо от типа I и дозы инициирования, представляющей собой концентрацию  $R_{\alpha}$  в условиях полного фотолиза I, концентрация  $R_m$  достигает своего предельного значения на уровне  $[R_m]_{\text{пп}}$  (рис. 1, кривые 2–5). В случае фотолиза вещественных I значение  $[R_m]_{\text{пп}}$  не превышает  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л для инициаторов различной природы. Дополнительное генерирование радикалов  $\gamma$ -облучением этих же образцов от источника  $^{60}\text{Co}$  приводит к возрастанию значения  $[R_m]_{\text{пп}}$  (рис. 1, кривая 1) не менее чем в 3 раза (до  $[R_m]_{\text{пп}} = (6-7) \cdot 10^{-3}$  моль/л).

Предельная величина концентрации метакрилатных радикалов, стабилизованных полимерной матрицей при  $\gamma$ -облучении  $[R_m]_{\text{пп}} = (6-7) \cdot 10^{-3}$  моль/л, является характеристической. Она характеризует предельно достижимую «радикальную емкость» полимера, когда задействованы все его микрообъемы, в которых свободные радикалы могут образовываться при взаимодействии макромолекул с проникающей радиацией, и выполняется условие стабилизации свободных радикалов.

Фрагменты макромолекул, способные диссоциировать на свободные радикалы при облучении, содержатся в любом микрообъеме полимера. Остаточная концентрация «подвешенных» метакрильных групп  $[M]$  при любой экспериментально достижимой глубине полимеризации ОЭА никогда не бывает ниже 0,1–1 моль/л, что значительно превышает концентрацию стабилизованных радикалов  $(6-7) \cdot 10^{-3}$  моль/л. Поэтому можно полагать, что условия образования свободных радикалов, протекающих по реакции  $R_{\alpha} + M \rightarrow R_m$ , имеются в любом микрообъеме полимера. Абсолютная величина  $[R_m]_{\text{пп}} = (6-7) \cdot 10^{-3}$  моль/л действительно является своеобразным эталоном максимального использования радикальной емкости полимера. Она зависит от времени наблюдения  $\tau_{\alpha}$ , поскольку устанавливается на постоянном уровне только в условиях динамического равновесия в процессе облучения и по прекращении облучения непрерывно сокращается во времени. В случае исследуемых в работе полимеров ТГМ-3 с предельной глубиной полимеризации, темп уменьшения концентрации  $R_m$  после облучения достаточно медленный, так что значение  $[R_m]_{\text{пп}} = (6-7) \cdot 10^{-3}$  моль/л определено с точностью до 10–15% в течение  $\tau_{\alpha} \leq 40$  ч.

Снижение величины  $[R_m]_{\text{пп}}$  (по сравнению с эталонным значением), наблюдающееся при вещественных способах генерирования  $R_m$ , наиболее логично можно объяснить с позиции микроперераспределения I в процессе

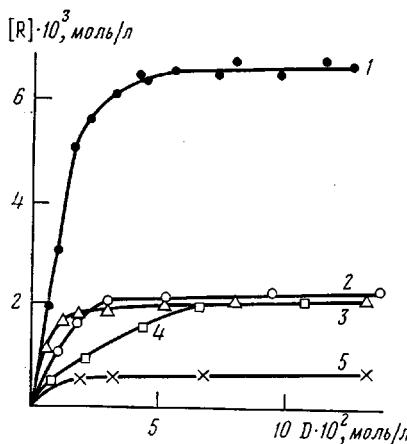


Рис. 1

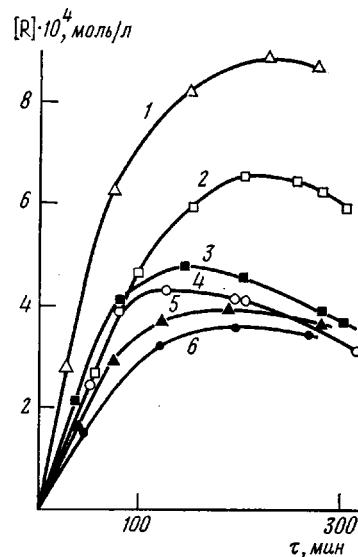


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость концентрации накопленных метакрилатных радикалов от дозы инициирования при радиационном облучении  $^{60}\text{Co}$  (1) и фотохимическом облучении в присутствии фотоинициаторов метилового эфира бензоина (2), бензила (3), пероксида бензоила (4) и ДАК (5) для ТГМ-3 с конверсией 79,0% при 293 К

Рис. 2. Зависимость концентрации метакрилатных радикалов, стабилизированных полимерной матрицей, от продолжительности фотооблучения полимеров ТГМ-3, полученных при 303 (1), 313 (2), 323 (3), 333 (4), 343 (5), 363 К (6)  $[\text{ДАК}] = 3.3 \cdot 10^{-2}$  моль/л, конверсия 78%

Рис. 3. Кинетика гибели метакрилатных радикалов, генерированных фотонами (1, 1') и радиационным облучением (2, 2') полимеров ТГМ-3 в зависимости от времени диффузии NO: 1, 2 - монолит; 1', 2' - раздробленный полимер.  $[\text{ДАК}] = 3.3$  моль/л; время 16 ч; конверсия 75,5%; 293 К

полимеризации ТГМ-3. Микроперераспределение I приводит к тому, что I занимает не весь объем полимера, а лишь какую-то его часть, и образование  $R_m$  при фотолизе будет происходить лишь в тех микрообъемах, где имелся I. Следовательно, при микроперераспределении I какая-то часть полимера не будет содержать  $R_m$ . Эти «пустые» (свободные от  $R_m$ ) микрообъемы полимера потенциально способны стабилизировать дополнительное количество  $R_m$ . Поэтому проведение повторного инициирования радикалообразования  $\gamma$ -облучением, генерирующего  $R_a$  равномерно по всему объему полимера, в пустых и в предельно заполненных  $R_m$  микрообъемах, приводит к возрастанию величины  $[R_m]_{\text{пр}}$  до значения  $[R_m]_{\text{пр}} + \Delta[R_m]$ . В данном случае приращение  $\Delta[R_m]$  можно отнести только за счет пустого объема, поскольку в зонах локализации I уже достигнуто динамическое равновесие на уровне  $[R_m]_{\text{пр}}$ . Наблюданное значительное приращение  $[R_m]_{\text{пр}} + \Delta[R_m]$ , после  $\gamma$ -облучения, свидетельствует о микроперераспределении инициаторов в ходе полимеризации ОЭА, причем протекающем настолько интенсивно, что пустой объем в полимере значительно превышает (в ~3 раза) тот, в котором оказывается сосредоточенным весь I в конце полимеризационного процесса.

Таким образом, полученный результат позволяет считать, что распределение I в полимере вследствие микросинерезиса носит локальный ха-

тер. Доля объема полимера, занимаемая при этом I и, соответственно, участвующая в накоплении радикалов при фотолизе I, должна определяться характером протекания микросинерезиса. Поскольку в полимеризующейся системе он обусловлен существованием областей с различной плотностью трехмерной сетки [4], логично предположить зависимость микросинерезиса, а следовательно, и распределения инициатора в полимере от условий проведения полимеризации.

Варьирование температурного режима колимеризации ТГМ-3 должно существенно отразиться на процессе микросинерезиса I. Это следует из работы [3], где показано, что в микронеоднородных ОЭА-полимерах глубина полимеризации в частицах геля (зернах) является функцией температуры, при которой проводится полимеризация. Увеличение температуры приводит к повышению предельной глубины полимеризации и, соответственно, плотности трехмерной сетки в зернах. В результате разность густот сетки в зернах и межзерновых прослойках возрастает. Согласно соотношению Флори-Ренера [4], это приводит к интенсификации процесса микросинерезиса, т. е. к более полному выжиманию I из колapsирующих густосшитых периферических зон зерен в редкосшитые межзерновые прослойки. Очевидно, при этом должен снижаться объем зоны локализации I и, соответственно, зоны стабилизации  $R_m$  при фотолизе I.

На рис. 2 представлена кинетика накопления стабилизованных метакрилатных радикалов в образцах полимера ТГМ-3, полученных при различных температурах, как функция времени фотолиза. Значения  $[R_m]_{pr}$  неодинаковы для образцов с различной предысторией, несмотря на их полную идентичность как по глубине превращения, так и по содержанию в них инициатора (образцы готовили с учетом поправки на распад ДАК [9]). С ростом температуры полимеризации от 303 до 333 К величина  $[R_m]_{pr}$  падает в ~2,5 раза. Иными словами, увеличение плотности трехмерной сетки в зернах приводит к снижению величины  $[R_m]_{pr}$ . Это является дополнительным подтверждением того, что инициатор в процессе полимеризации ТГМ-3 подвержен микроперераспределению. Инициатор, вероятно, отжимается в слабоструктурированные сильно обогащенные непрореагировавшим олигомером области – межзерновые прослойки [3, 10]. Поскольку они обладают повышенной диффузионной проницаемостью, представляется еще одна дополнительная возможность подтвердить факт микроперераспределения независимым экспериментом – путем диффузионного зондирования. В качестве зонда использована газообразная окись азота, реагирующая при диффузии в образец полимера с радикалами  $R_m$  по реакции  $R_m + NO \rightarrow$ гибель. При этом вначале (при малых временах диффузии  $t$ ) гибнут  $R_m$ , расположенные в наиболее диффузионно доступных рыхлых микрообластях, а затем по мере увеличения  $t$ , во все более плотных. Сравнивая доли  $R_m$ , погибшие при одинаковых  $t$  в образцах с различным распределением  $R_m$  по микрообластям, можно судить о характере функции распределения.

На рис. 3 представлены результаты диффузионного зондирования NO полимерных образцов ТГМ-3 с одинаковой глубиной полимеризации, но содержащие стабилизированные метакрилатные радикалы (на уровне  $[R_m]_{pr}$ ), полученные фотолизом ДАК и радиационным облучением на установке  $^{60}Co$ . В случае генерации радикалов фотолизом ДАК, доля  $R_m$ , погибших при взаимодействии с NO, значительно больше, чем при радиационном генерировании. Так, за 2 часа диффузионного зондирования доля погибших  $R_m$  составляет 25–30% для фото- и 8–10% для радиационного способов генерирования радикалов (рис. 3, кривые 1, 2). Полученная закономерность сохраняется и при варьировании размеров образцов от монолитных (диаметром 3,5 мм и высотой 5 мм) до дисперсных с размером частиц ~1 мм (рис. 3, кривые 1', 2'), т. е. отсутствует влияние побочных эффектов, связанных с особенностью протекания процесса макродиффузии NO в образцы. Через 3–5 ч после начала зондирования дальнейшая гибель  $R_m$  при взаимодействии с NO практически прекращается в результате ограниченной доступности полимеров для диффузионного проникновения молекул NO. Это естественное следствие микронеоднородной струк-

туры полимеров ОЭА. Густосетчатый материал зерен и редкосетчатый рыхлый материал прослоек несоизмеримы по диффузионной проницаемости [11]. Поэтому за время, ограниченное несколькими часами, объектом зондирования являются лишь те микрообъемы полимера, которые состоят из рыхлого материала.

Обнаруженный при диффузионном зондировании факт гибели большей доли  $R_m$  в образцах с фотогенерированными радикалами можно объяснить только с позиции микроперераспределения. Исследуемые полимерные образцы полностью идентичны, и соотношение объемов областей, доступных и недоступных для молекул зонда в полимерах обеих серий, совершенно одинаково. В результате микроперераспределения I заселенность радикалами  $R_m$  областей, недоступных для NO, в случае фотогенерированных радикалов значительно ниже, чем в случае радиационного генерирования радикалов. Это является следствием микроперераспределения, приводящего к образованию пустых микрообъемов именно в самых недоступных для молекул NO местах — внутренних слоях зерен.

Резюмируя представленные экспериментальные результаты, отметим, что совокупность взаимодополняющих методических подходов позволила обнаружить микроперераспределение инициатора в процессе radicalно-инициированной трехмерной полимеризации ОЭА. Совершенно очевидно, что не только инициаторы, но и другие кинетически активные вещества (ингибиторы, агенты передачи цепи), пластификаторы и т. п. также являются объектом микроперераспределения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Королев Г. В. В кн.: Докл. I Всесоюз. конф. по химии и физикохимии полимеризационноспособных олигомеров. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1977, т. 1, с. 144.
2. Рощупкин В. П., Озерковский Б. В., Калмыков Ю. Б., Королев Г. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 699.
3. Березин М. П., Лагунов В. М., Бакова Г. М., Королев Г. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 422.
4. Flory P., Rehner J. J. Chem. Phys., 1943, v. 11, № 3, p. 521.
5. Dušek K. In: Polymer Networks. N. Y.—L.: Plenum Press, 1971, p. 245.
6. Махонина Л. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1968. 168 с.
7. Houben-Weyl, 1955, B. 3/1, S. 188.
8. Калякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 407 с.
9. Van Hook J. P., Tobolsky A. V. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 4, p. 779.
10. Лагунов В. М., Голиков И. В., Королев Г. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 131.
11. Лагунов В. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ярославль: Политехн. ин-т, 1982. 164 с.

Отделение Института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
20.II.1984

#### MICROREDISTRIBUTION OF INITIATOR DURING RADICAL-INITIATED THREE-DIMENSIONAL POLYMERIZATION OF TRIETHYLENE GLYCOL DIMETHACRYLATE

Lagunov V. M., Berezin M. P., Golikov I. V., Korolev G. V.

#### Summary

It has been shown by ESR method that the limit concentration of methacrylic radicals stabilized in triethylene glycol dimethacrylate polymer matrix  $[P_m]_{lim}$  for radiation generation is 3–10 times higher than for photochemical generation using chemical initiators. The conclusion is made about the irregular distribution of material source of radicals in the polymer volume with localization in rather isolated micro-regions occupying 3–10 of the total volume of a polymer. As before beginning of polymerization an initiator is in homogeneous solution one can assume its micro redistribution during three-dimensional polymerization. This phenomenon is discussed from the viewpoint of microheterogeneous mechanism of three-dimensional polymerization and is confirmed by independent experiment on diffusional probing of regions of disposition of methacryl radicals in a polymer by radical acceptors molecules.