

УДК 541.64:542.952

ВЛИЯНИЕ АЭРОСИЛА НА РАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ В СТРУКТУРИРОВАННЫХ СРЕДАХ

*Асламазова Т. Р., Карпухина Т. А., Елисеева В. И.,
Морозова Е. М., Чуваев В. Ф.*

Методом ЭПР изучено влияние аэросила на трехмерную полимеризацию триметакрилата триэтаноламина. Показано, что введение наполнителя приводит к возрастанию скорости накопления радикалов за счет увеличения скорости инициирования; при этом скорость обрыва макрорадикалов в наполненной системе возрастает, что связано с дефектностью трехмерной сетки, образующейся в присутствии аэросила.

В ряде работ [1–3] показано, что радикальная полимеризация полифункциональных соединений сопровождается возникновением трехмерных структур. Структурообразование в таких системах в свою очередь существенно влияет на полимеризационный процесс, так как приводит к возникновению областей первичной неоднородности, характеризующихся локальной концентрацией реакционных центров. Полимеризация в структурированных средах в присутствии наполнителя недостаточно изучена. Между тем выяснение одновременного влияния поверхности наполнителя и структурообразования на протекание полимеризации важно для разработки методов получения наполненных полимеров.

Ввиду того что скорость нарастания вязкости при полимеризации в структурированных системах очень велика [1], трехмерный продукт теряет текучесть и растворимость, изучение процесса проводят с привлечением метода ЭПР [2, 3].

В настоящей работе методом ЭПР изучали механизм трехмерной полимеризации триметакрилата триэтаноламина (ТМТЭА) в присутствии аэросила, характерной особенностью которого является способность к образованию коагуляционной структуры [4].

Реакционные компоненты очищали по методикам, описанным в работе [5]. Полимеризацию проводили в ампулах диаметром 5 мм в отсутствие кислорода. В ампулы помещали суспензию аэросила в мономере, содержащую определенную концентрацию инициатора – ДАК (0,5–4 вес. %). Реакционную систему дегазировали пятишестикратным замораживанием с последующим размораживанием. Предварительную полимеризацию проводили при возможно более низкой температуре T_p , при которой за время полимеризации успевало израсходоваться не более 1% введенного инициатора [6]. Приготовленные образцы, представляющие собой трехмерные системы, помещали в резонатор спектрометра РЭ1306, работающего на частоте 9,3 ГГц и при температуре T_p , которая была выше температуры предварительного прогревания образца ($T_p > T_n$) и поддерживалась автоматически с точностью $\pm 1^\circ$. Измерения проводили с целью получения зависимости относительной концентрации радикалов от времени выдержки образца при заданной температуре: T_p выбирали с расчетом скорости распада инициатора (10^{15} – 10^{16} радикалов/мин) и времени нестационарного протекания процесса (5–10 мин) [2].

Полученный спектр исследованных радикалов ТМТЭА в наполненной и ненаполненной системах полностью совпадает с неоднократно описанным спектром радикала ММА и состоит из 5+4 компонент сверхтонкой структуры с величиной расщепления 22 Э. Форма сигнала не зависит от глубины превращения и условий полимеризации в исследованном интервале температур. Концентрация радикалов пропорциональна амплитуде сигнала; это позволило вместо полного спектра записывать только центральную компоненту (через 0,5 мин). Концентрация радикалов $[R^\cdot]_{\text{спл}}$

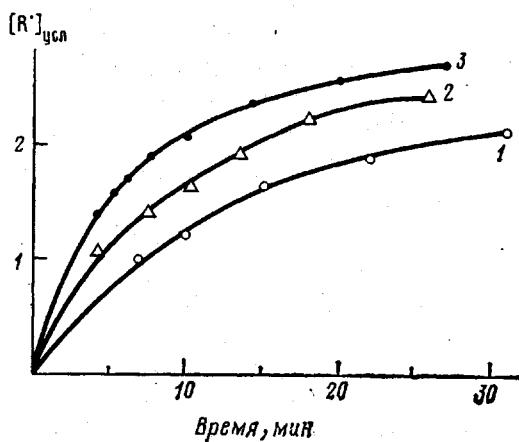


Рис. 1. Кинетические кривые накопления радикалов при полимеризации ТМТЭА. Концентрация аэросила, вес.% к мономеру: 1 - 0; 2 - 3,3; 3 - 5,4. $T_p = 338$ К, прогревание 4 ч при $T_n = 314$ К. [ДАК] = 0,139 моль/л

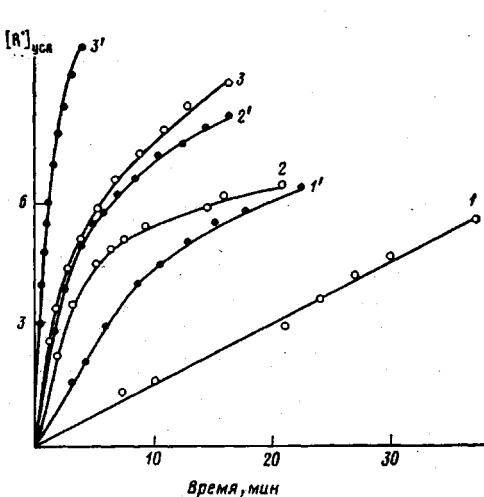


Рис. 2

Рис. 2. Кинетические кривые накопления радикалов при полимеризации ТМТЭА. Концентрация аэросила, вес.% к мономеру: 1-3 - 0; 1'-3' - 5. T_p , К: 1, 1' - 338; 2, 2' - 343; 3, 3' - 348. Прогревание 5 ч при $T_n = 318$ К. [ДАК] = 0,176 моль/л

Рис. 3. Анаморфозы кинетических кривых обрыва радикалов при полимеризации ТМТЭА. Концентрация аэросила, вес.% к мономеру: 1-4 - 0; 1'-4' - 5. T_p , К: 1, 1' - 338; 2, 2' - 343; 4, 4' - 348. Прогревание 2 (4, 4') и 5 ч (1, 1'-3, 3') при $T_n = 318$ К. [ДАК] = 0,176 моль/л

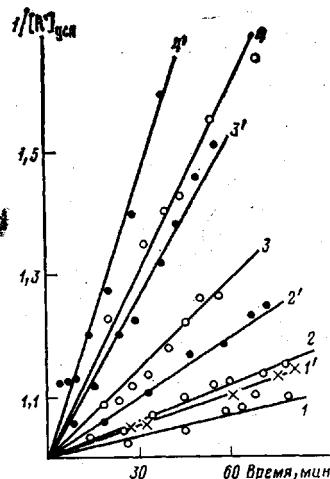


Рис. 3

выражена в условных безразмерных единицах и представляет собой соотношение амплитуд центральной компоненты спектра ТМТЭА-радикала и ультрамарина, который использовали для оценки идентичности условий проведения опытов.

На рис. 1, 2 представлены типичные кривые накопления макрорадикалов при полимеризации ТМТЭА. Скорость накопления радикалов возрастает с увеличением концентрации наполнителя.

Характерное для трехмерной полимеризации такого типа резкое нарастание структурной вязкости вследствие увеличения разветвленности макромолекул и макрорадикалов приводит к сильному уменьшению подвижности последних, и процесс протекает нестационарно [2]. В связи с этим наблюдаемое увеличение угла наклона линейного участка кривых (рис. 1) при полимеризации в присутствии аэросила может свидетельствовать как об увеличении скорости инициирования, так и об уменьшении константы скорости обрыва. Относительно причин увеличения скорости

полимеризации в присутствии наполнителя имеются различные мнения [4, 5, 7–10]. Ускорение полимеризации связывают как с увеличением скорости инициирования [5, 7], так и со снижением константы скорости обрыва полимерных радикалов в присутствии аэросила при химически [4, 8] и радиационно инициированной полимеризации [10].

С целью выяснения причин увеличения скорости накопления радикалов при полимеризации ТМТЭА в присутствии аэросила изучали его влияние на процесс при различных температурах. Из полученных кинетических кривых (рис. 2) следует, что при повышении температуры, как и при введении аэросила, скорость накопления радикалов увеличивается. При повышении температуры увеличиваются как скорость инициирования, так и скорость обрыва цепи. Однако из рис. 2 видно, что превалирующим фактором является скорость инициирования. Так как влияние на скорость накопления радикалов температуры и аэросила аналогично (рис. 1, 2), можно предположить, что в последнем случае ответственным за увеличение скорости накопления радикалов является также увеличение скорости инициирования.

С целью подтверждения сделанного предположения исследовали влияние аэросила на протекание реакции обрыва полимерных радикалов в структурированных средах. Так как макрорадикалы в трехмерной системе представляют собой фрагменты структуры, привязанные к трехмерному каркасу, скорость их обрыва зависит от густоты трехмерной сетки. Поэтому при увеличении степени структурирования сетки скорость обрыва должна уменьшаться, а при уменьшении степени структурирования увеличиваться.

На рис. 3 представлены анаморфозы кинетических кривых гибели макрорадикалов при полимеризации ТМТЭА в присутствии аэросила и без него в зависимости от степени сшивания¹ при различных температурах. Наклон анаморфоз соответствует эффективным константам скорости обрыва цепи для наполненной и ненаполненной систем. Из рисунка видно, что, как и следовало ожидать, при увеличении степени сшивания скорость гибели радикалов уменьшается. Видно также, что во всех случаях обрыв радикалов в наполненной системе протекает быстрее, чем в ненаполненной. Это можно объяснить тем, что образование сплошной химически спитой трехмерной сетки затрудняется возникающей в присутствии аэросила коагуляционной структурой, и связанные с сеткой макрорадикалы становятся более подвижными. О дефектности трехмерной сетки, образующейся в присутствии наполнителя, имеются литературные данные [10, 11]. Линейный характер анаморфоз указывает на квадратичный механизм обрыва макрорадикалов как в наполненной, так и в ненаполненной системах. Это свидетельствует о том, что поверхность аэросила не принимает непосредственного участия в реакции обрыва, хотя он активно влияет на кинетику полимеризации благодаря осуществлению процесса в объеме образуемой им коагуляционной структуры.

Сопоставляя данные рис. 1, 2 и 3, 4, можно сделать вывод, что ответственным за увеличение скорости накопления радикалов при полимеризации ТМТЭА в присутствии аэросила является увеличение скорости инициирования. Ранее нами было показано, что возрастание скорости инициирования в модельной системе бутилметакрилат – ДАК – аэросил также происходит за счет увеличения эффективности инициирования [5].

В результате проведенной работы показано, что введение аэросила в реакционную систему приводит к увеличению скоростей инициирования и обрыва макрорадикалов при трехмерной полимеризации ТМТЭА. Последнее можно объяснить дефектностью сетки, образующейся в присутствии этого наполнителя. Полученные данные могут быть использованы при разработке полимеризационного метода получения наполненных спитых полимеров.

¹ В наших опытах степень сшивания регулировали временем предварительной полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Королев Г. В., Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1962, т. 4, № 11, с. 1654.
2. Королев Г. В., Смирнов Б. Р. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 6, с. 1140.
3. Королев Г. В., Смирнов Б. Р. Высокомолек. соед. А, 1962, т. 4, № 11, с. 1660.
4. Травникова Л. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ, 1982, 16 с.
5. Морозова Е. М., Асламазова Т. Р., Елисеева В. И. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 11, с. 859.
6. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 51.
7. Цвегков Н. С., Сторож Г. Ф., Ковалевский Я. П., Панкевич Р. В., Олещук М. Т., Андрейко М. Т. В кн.: Тез. докл. V респ. симп. «Поверхностные явления в полимерах». Киев: Наук. думка, 1982, с. 121.
8. Manley T. R., Murray B. Europ. Polymer J., 1972, v. 8, № 10, p. 1145.
9. Павлов С. А., Брук М. А., Абкин А. Д. В кн.: Адсорбция и адсорбенты/Под ред. Страженко Д. Н. Киев: Наук. думка, 1981, вып. 9, с. 61.
10. Липатов Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 12, с. 2737.
11. Берлин А. А. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967, с. 249.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
5.IV.1984

AEROSIL EFFECT ON RADICAL POLYMERIZATION IN STRUCTURIZED MEDIA

*Aslamazova T. R., Karpukhina T. A., Yeltseeva V. I.,
Morozova Ye. M., Chuvaev V. F.*

Summary

The aerosil effect on three-dimensional polymerization of triethanolamine trimethacrylate has been studied by ESR method. Introducing of a filler is shown to result in increase of the rate of radicals accumulation because of an increase of the rate of initiation. The rate of macroradicals termination in the filled system is enhanced due to the defects of the three-dimensional network formed in the presence of aerosil.