

УДК 541(64+127): 539.2

**ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА КИНЕТИКУ  
ПОСТПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИМЕТАКРИЛАТА  
ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ  
ПРИ СКАНИРОВАНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ**

*Дуфлот В. Р., Чикин Ю. А.*

Калориметрическим методом изучена постполимеризация  $\alpha,\omega$ -диметакрилата триэтиленгликоля при сканировании температуры от 77 до 320 К и проведен анализ фазового состояния полимеризующейся системы. Обнаружены две температуры стеклования системы, которые могут быть отнесены к стеклованию мономерной и полимерной фаз. Показано, что полимеризация в каждой фазе протекает с заметной скоростью после ее расстекловывания.

Резкое уменьшение скоростей химических процессов при переходе жидкость — стекло общеизвестно. В частности, этим может быть объяснена кинетическая остановка полимеризации олигокарбонатметакрилатов [1], когда реакция запределяется при данной температуре и возобновляется при более высокой. Аналогичное явление отмечено при образовании эпоксиаминных сеток [2]. В этой работе высказана гипотеза, что структура стеклообразного состояния зависит и от скорости перехода жидкость — стекло при отверждении. Известны работы [3, 4], посвященные изучению процессов (ко)полимеризации в расстеклованных матрицах как мономеров, так и систем мономер — растворитель.

Если в жидкой системе имеется или появляется в ходе реакции ограниченно растворимый компонент, то кинетику химической реакции невозможно описать одним набором уравнений, характеризующим элементарные стадии процесса. Приходится применять [5] наборы уравнений для каждой фазы и учитывать взаимодействие между ними. Стеклование каждой фазы такой системы при изменении температуры, в принципе, должно идти отдельно (при полной независимости фаз), или на характер процессов стеклования фаз должны влиять скорости обмена компонентами между ними. Таким образом, изменение скорости процесса перехода через температуру стеклования  $T_c$  может привести, например, к изменению  $T_c$ . Особенно заметно это должно проявляться для систем, содержащих полимер, где обмен компонентами затруднен из-за высокой вязкости.

Для иллюстрации возможности появления двух значений  $T_c$  можно сослаться на работу [6], где изучались диаграммы состояния и  $T_c$  систем ПВХ — диметакрилаты *n*-этиленгликолов. Из рис. 1 работы [6] видно, что  $T_c$  чистого олигомера отмечается до довольно значительных концентраций ПВХ ( $\phi=0,4$ ) и затем переходит в  $T_c$  полимерной фазы. При калориметрическом изучении [7] смеси ПВХ и 33 вес. % тетраэтиленгликольдиметакрилата обнаружены три перехода. Первый переход (при  $-64^\circ$ ) можно связать со стеклованием фазы, богатой мономером (мономерная фаза), второй (при  $-33^\circ$ ) — со стеклованием фазы, обогащенной полимером (полимерная фаза), а третий переход (при  $40^\circ$ ), вероятно, соответствует переходу через бинодаль.

При полимеризации полифункциональных мономеров, когда образуется полимер в виде жесткой трехмерной сетки, область расслоения системы мономер — полимер широка: полимер не растворяется в собственном мономере и ограниченно набухает в нем. В этом случае мы вправе ожи-

дать заметных кинетических эффектов вблизи температуры стеклования. Сочетание калориметрической методики [8], фиксирующей как полимеризацию, так и фазовые переходы, с радиационным инициированием, позволяющим в любой момент прекратить или возобновить инициирование, может дать весьма полезную информацию о механизме реакции.

В данной работе мы использовали  $\alpha, \omega$ -диметакрилат триэтиленгликоля, очищенный по методике [9].

Изучали радиационную постполимеризацию образцов ТГМ-3, приготовленных следующим образом. При комнатной температуре непосредственно в калориметре образцы ТГМ-3 облучали до поглощенных доз, соответствующих различным степеням превращения от 0 до 46%. Доза, при которой достигалась максимальная конверсия, составила  $\sim 1$  кГр. После облучения ампулы охлаждали до температуры ки-

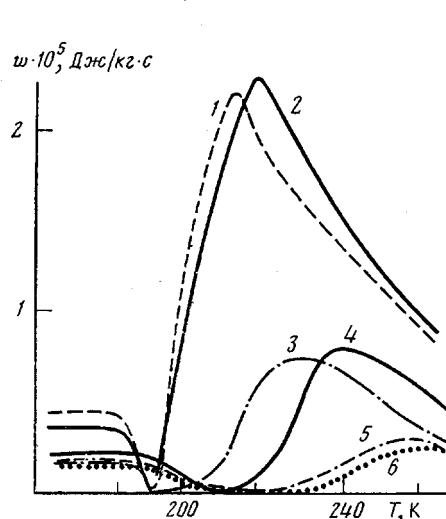


Рис. 1

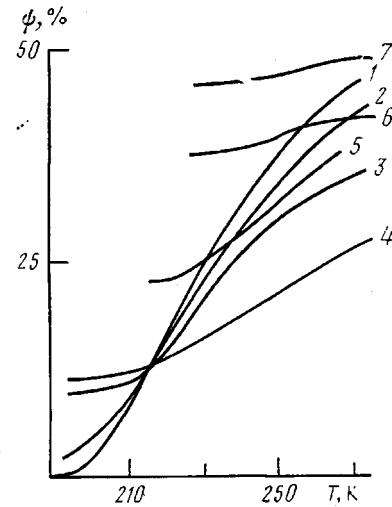


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости постполимеризации от температуры при начальной конверсии 0 (1); 2,4 (2); 9,9 (3); 11,9 (4); 23 (5); 38% (6)

Рис. 2. Конверсионные кривые постполимеризации образцов ТГМ-3, имеющих начальную конверсию 0 (1); 2,4 (2); 9,9 (3); 11,9 (4); 23 (5); 38 (6) и 46% (7)

чения жидкого азота и облучали при этой температуре дозой на порядок большей (10 кГр), чтобы пренебречь концентрацией радикалов, оставшихся в системе после первого облучения. Затем калориметрические ампулы разогревали в калориметре со скоростью 0,02 град/с до 273 К. В отдельной серии экспериментов была показана независимость радиационно-химического выхода радикалов  $G=6,0$  на 100 эВ от конверсии (0–60%) и температуры (77–300 К).

На рис. 1 приведены типичные калориметрические кривые постполимеризации образцов ТГМ-3 с различными начальными конверсиями. Все образцы начинают расстекловываться практически при одной и той же температуре  $\sim 190$  К. Расстекловывание протекает тем медленнее и заканчивается соответственно при тем более высокой температуре, чем больше полимера содержит образец. Увеличивающийся со степенью превращения температурный интервал изменения теплоемкости связан, вероятно, с тем, что разделение фаз слабо выражено даже на микроуровне, и какие-то фрагменты полимерной фазы расстекловываются последовательно, причем часть из них остается в стеклообразном состоянии. За  $T_c$  образцов с различным содержанием полимера принималась температура завершения «теплового эффекта», связанного с изменением теплоемкости системы при переходе стекло — жидкость. После расстекловывания при постоянно повышающейся температуре происходит постполимеризация. Результаты обработки калориметрических кривых приведены в табл. 1 и на рис. 2.

На рис. 2 представлены конверсионные кривые постполимеризации образцов ТГМ-3 с различной начальной конверсией. Все кривые пересекают кривую, соответствующую нулевой начальной конверсии. Сравнение скоростей постполимеризации наиболее корректно можно провести имен-

Таблица 1

## Постполимеризация ТГМ-3, инициированная в полимерной и мономерной фазах

$\psi$ , %	$T_c$ , К	$T_{\text{нач.}}$ , К	$T_{\text{пер.}}$ , К	$\psi^0$ , %	$T_{\text{макс.}}$ , К	$w \cdot 10^5, \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{с}}$			$w_{\text{ср.}}$ отн. ед.
						$w_\psi$	$w_0$	$w_{\text{макс}}$	
0	191	191	—	—	215	—	—	2.2	0.44
2,4	191	191	221	16,7	217	2,2	1,9	2,3	0,40
9,9 *	193	195	215	12,4	222	1,9	2,2	3,3	0,20
11,9	195	196	217	13,6	229	0,54	2,1	0,76	0,12
23,0	207	210	233	26,0	242	0,67	1,6	0,79	0,18
38,0	218	223	257	40,7	261	0,29	1,1	0,29	0,08
46,0	220	228	280	50,0	265	0,08	0,75	0,25	0,07

\* Образец облучен дозой 12 кГр.

но в точках пересечения, так как полимеризующиеся системы находятся в одинаковых условиях: температура и конверсия равны. В изученном диапазоне начальных конверсий 0–50% это сравнение приводит в первом приближении к следующей эмпирической зависимости:

$$w_\psi/w_0 = 1 - 2\psi^0,$$

где  $\psi^0$  — конверсия в точке пересечения конверсионных кривых;  $w_0$  — скорость постполимеризации образца с нулевой начальной конверсией в момент достижения конверсии  $\psi^0$ ;  $w_\psi$  — скорость постполимеризации образца с начальной конверсией в момент пересечения конверсионной кривой образца с нулевой начальной конверсией.

Эта формула показывает, что система, содержащая полимер, полимеризуется медленнее из-за того, что из «игры как бы выбывает» полимер. Напомним, что  $\psi$  — конверсия двойных связей, и реакция одной из двух связей молекулы ТГМ-3 означает переход в полимер всей молекулы.

Следует отметить, что в системе, содержащей полимер, подвижность двойных связей и радикалов не достаточна для протекания полимеризации, несмотря на то, что ее температура выше  $T_c$ . Это видно из табл. 1 при сравнении  $T_c$  и температуры начала тепловыделения (полимеризации). Если при небольших конверсиях (до ~10%) полимеризация практически начинается сразу же после расстекловывания, то при дальнейшем увеличении степени конверсии температура начала полимеризации все более отличается от температуры завершения расстекловывания. При степени превращения 46% эти температуры отличаются на 8°.

Из табл. 1 также видно, что температуры  $T_c$ ,  $T_{\text{нач.}}$  (начала полимеризации) и  $T_{\text{макс.}}$  (максимума скорости) увеличиваются с ростом начальной конверсии, причем эти зависимости близки к линейным в изученном диапазоне конверсий. Максимальная скорость полимеризации  $w_{\text{макс}}$  резко снижается при увеличении начальной степени конверсии, несмотря на то, что она приходится на все более высокие температуры, а в системе еще сохраняется достаточное ( $\geq 50\%$ ) количество двойных связей. Средняя скорость  $w_{\text{ср.}}$  на участке от начала полимеризации до достижения максимальной скорости обратно пропорциональна начальной степени конверсии. Эта зависимость аналогична зависимости, приведенной выше.

Таким образом, на этих стадиях полимеризация происходит только в мономерной фазе, вероятно, из-за ограниченной подвижности макрорадикалов и двойных связей в полимерной фазе; а непрерывно добавляющийся в ходе реакции полимер не позволяет системе пройти точку стеклования полимерной фазы. Это означает, что существуют локальные температуры стеклования элементов объема полимерной фазы [10]. Для проверки этой гипотезы был проведен следующий эксперимент. Ампулу с образцом облучали при 77 К дозой 1 кГр, затем проводили постполимеризацию ТГМ-3 в режиме разогрева до достижения максимальной скорости. Затем ампулу быстро охлаждали до 77 К. После охлаждения циклы разогрев — охлаждение вновь возобновлялись. Результаты, представленные в табл. 2,

Таблица 2

## Постполимеризация ТГМ-3, инициированная в мономерной фазе

$\psi$ , %	$T_c^*$ , К		$T_{\text{нач}}$ , К	$T_{\text{макс}}$ , К	$w_{\text{макс}} \cdot 10^4$ , Дж кг·с	$w_{\text{ср}}$ , отн. ед.
	I	II				
0	191	—	191	228	18,7	0,37
14,16	200	—	216	233	11,2	0,26
19,06	206	—	223	240	6,63	0,15
22,00	208	—	227	243,5	4,42	0,11
24,00	215	—	233	249	1,91	0,05
24,92	—	—	236	249	0,85	0,03
25,34	217	251	236 **	245 **	0,17 **	0,02 **
			253	284	1,20	0,08

\* Наблюдаются два значения  $T_c$ 

\*\* Величина в числителе относится к мономерной, а в знаменателе — к полимерной фазе.

Таблица 3

## Постполимеризация ТГМ-3, инициированная в полимерной фазе

$\psi$ , %	$T_c$ (II), К	$T_{\text{нач}}$ , К	$T_{\text{макс}}$ , К	$w_{\text{макс}} \cdot 10^4$ , Дж кг·с	$w_{\text{ср}}$ , отн. ед.
25,4	230	232	253	10,20	0,16
29,3	243,5	243,5	260	7,58	0,16
32,2	255	255	271	7,33	0,20
35,9	244	249	281	9,43	0,22
43,7	244	257	293	8,09	0,24
53,4	257	258	324	5,95	0,14

коррелируют с данными предыдущей серии, приведенными в табл. 1. Однако после некоторого количества циклов замораживание — размораживание на калориметрической кривой проявляются две «ступеньки» изменения теплоемкости, первая из которых соответствует расстекловыванию мономерной фазы, а вторая, по-видимому, связана с расстекловыванием полимерной фазы. После расстекловывания мономерной фазы тепловыделение фактически отсутствует, и полимеризация протекает с незначительными скоростями лишь после того, как расстеклуется полимерная фаза.

Для исследования кинетики полимеризации в полимерной фазе был приготовлен образец, который содержал радикалы в основном, в полимерной фазе. Полимеризацию проводили в поле  $\gamma$ -излучения (интенсивность 0,18 Вт/кг) при 239 К в следующем режиме: после достижения максимальной скорости ампулу вынимали из калориметра и охлаждали жидким азотом до 77 К, т. е. образец переводили в стеклообразное состояние, после этого его нагревали до прежней температуры и вновь полимеризовали до достижения максимальной скорости полимеризации. Следует отметить, что максимальная скорость полимеризации от цикла к циклу уменьшается в ~1,5 раза. После четырех циклов облучения ампулу перед охлаждением выдерживали при 239 К до тех пор, пока не заканчивался пост-эффект. Суммарная степень превращения заполимеризованного таким образом образца ТГМ-3 составила 25,4 %. Результаты экспериментов по размораживанию образца, имеющего радикалы в основном в полимерной фазе, представлены в табл. 3. Максимальная скорость полимеризации в полимерной фазе имеет лишь незначительную тенденцию к снижению, а средняя скорость полимеризации на участке до  $w_{\text{макс}}$  даже несколько возрастает вплоть до конверсии  $\psi=40\%$ . При последующем цикле нагревания и  $w_{\text{макс}}$  и  $w_{\text{ср}}$  уменьшаются, вероятно, из-за исчерпания свободного мономера. Температуры  $T_c$ ,  $T_{\text{нач}}$  и  $T_{\text{макс}}$  увеличивается с ростом конверсии, причем резче, чем в предыдущих случаях.

Постоянство скоростей полимеризации с ростом конверсии и более значительные величины (в 1,5–5 раз) по сравнению со скоростями в мономерной фазе при тех же степенях превращения (табл. 1) в этом случае

не могут быть объяснены тем, что процесс проходит в области температур на 10–30° выше, так как температурный коэффициент полимеризации (кажущейся энергии активации) при постоянном инициировании весьма незначителен ( $\sim 2$  кДж/моль) в исследуемом диапазоне конверсий. Следует напомнить, что количество свободных радикалов (доза облучения) для серии, представленной в табл. 2, примерно на порядок меньше, чем для образцов из табл. 1.

Сравнение трех способов проведения постполимеризации ТГМ-3 показало, что скорость реакции, начинающейся в мономерной фазе (табл. 1), быстро затухает с увеличением степени конверсии. Скорость ее в полимерной фазе незначительна при температурах ниже  $T_c$ . После расстекловывания и при наличии свободных радикалов в полимерной фазе реакция протекает с постоянной и значительной скоростью вплоть до исчерпания свободного мономера (табл. 2). Проявлению теплового эффекта расстекловывания полимерной фазы способствуют многократные циклы охлаждение — нагревание.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мунихес В. М., Кузина С. И., Кирюхин Д. П., Михайлов А. И., Баркалов Н. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 810.
2. Саламатина О. Б., Винник Р. М., Артеменко С. А., Руднев С. Н., Олейник Э. Ф., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 10, с. 2360.
3. Баркалов И. М. Успехи химии, 1980, т. 49, вып. 2, с. 362.
4. Шкаярова Е. И., Голубев В. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1001.
5. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М: Наука, 1974, с. 124.
6. Котова А. В., Чалых А. Е., Авдеев Н. Н., Межиковский С. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 460.
7. Bair H. E., Matsuo M., Salmon W. A., Kwei T. K. Macromolecules, 1972, v. 5, № 2, р. 114.
8. Дуфлот В. Р., Клиншопт Э. Р., Чикин Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 4, с. 790.
9. Дуфлот В. Р., Никулина И. Г., Чикин Ю. А., Фомин В. А., Киселев В. Я., Жигков В. И., Воробьев В. А. А. с. 857107 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1981, № 31, с. 111.
10. Добродумов А. В., Гоглиб Ю. Я. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 561.
11. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967, с. 162.

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

Поступила в редакцию  
30.VIII.1983

#### TEMPERATURE TRANSITIONS AND THEIR INFLUENCE ON KINETICS OF POSTPOLYMERIZATION OF TRIETHYLENE GLYCOL DIMETHACRYLATE DURING SCANNING OF TEMPERATURE

DUFLOT V. R., CHIKIN Yu. A.

#### Summary

The postpolymerization of triethylene glycol  $\alpha,\omega$ -dimethacrylate during scanning of temperature from 77 up to 320 K has been studied by calorimetric method and phase state of the system has been analysed. Two glass transition temperatures were determined related with glass transition of the monomer and polymer phases. The polymerization was shown to proceed with sufficient rate in each phase after its devitrification.