

УДК 541(127+64):542.952

**ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МИКРОГЕТЕРОГЕННОГО
ПРОЦЕССА ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ.
КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НА ПРИМЕРЕ
ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ**

Васильев Д. К., Голиков И. В., Могилевич М. М., Королев Г. В.

В полимеризации олигоэфиракрилатов ТГМ-3 и МГФ-9 из кинетических характеристик процесса определена объемная доля γ полимера зерен (густосетчатых частиц) в полимеризационной системе на стадии соприкосновения зерен. Найдено, что значения γ меньше теоретически предсказанных и зависят от скорости инициирования, природы инициатора и типа исходного олигомера. Показано, что параметр γ содержит информацию о толщине реакционной зоны $\Delta r/r$ полимерных зерен и соответственно о топологических особенностях микрогетерогенного процесса радикальной трехмерной полимеризации.

Показано, что трехмерная радикально-инициированная полимеризация протекает как микрогетерогенный процесс с образованием структурно-неоднородного пространственно-сетчатого полимерного тела [1]. Модель процесса включает формирование уже на весьма малых глубинах превращения дискретных густосетчатых полимерных частиц (микрогель, зерна). Эти частицы на последующих стадиях превращения должны играть роль микрореакторов, в которых по существу и протекает полимеризационный процесс, будучи локализованным в приповерхностном слое толщиной Δr . Нижняя граница этого слоя отделяет его от ядра зерна радиусом r' (полимеризат с предельной глубиной превращения $\Gamma_{\text{пр}}$), а верхняя — от исходного непрореагировавшего олигомера (рис. 1). Рост изолированных зерен в результате полимеризации приводит к их неизбежному соприкосновению друг с другом с последующим сращиванием в полимерное тело.

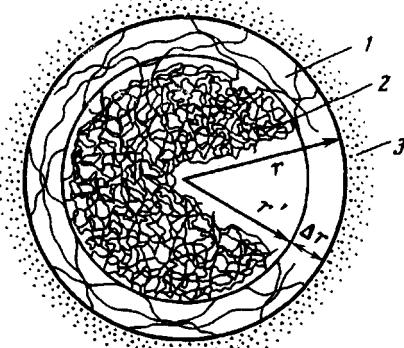
Стадия соприкосновения зерен может быть идентифицирована кинетически по достаточно резкой смене режимов полимеризации — переходу автоускорения в автоторможение. Действительно, согласно модели, автокаталит связан с увеличением суммарного эффективного объема микрореакторов ΔV при росте r в результате увеличения объема реакционных слоев, а автоторможение должно быть обусловлено перекрытием реакционных слоев при сращивании зерен с уменьшением ΔV [1, с. 132]. Скорость полимеризации на стадии массового соприкосновения зерен достигает максимума. Величина отношения

$$\gamma = \Gamma_{\text{макс}} / \Gamma_{\text{пр}} \quad (1)$$

($\Gamma_{\text{макс}}$ — глубина превращения, соответствующая наибольшей скорости полимеризации; $\Gamma_{\text{пр}}$ — предельно достижимая при данных условиях глубина полимеризации) содержит информацию об относительной толщине реакционной зоны $\Delta r/r$.

Действительно, по физическому смыслу γ — объемная доля зерен полимера в полимеризационной системе в момент их соприкосновения. Если зерна сферические, при том все одинакового размера (монодисперсная система) и относительная толщина реакционной зоны мала (по крайней мере $\Delta r/r \leq 0,1$), то $\gamma = 0,64$ (при тетрагональной упаковке зерен) или 0,72 (при гексагональной упаковке) [2]. Для полидисперсной системы

Рис. 1. Строение густосетчатой полимерной частицы (зерна): 1 — реакционная зона (оболочка зерна), 2 — полимер с предельной глубиной полимеризации (ядро зерна), 3 — исходный непрореагировавший олигомер



величина γ принимает значения большие, чем 0,64 или 0,72. Если же относительная величина реакционной зоны окажется достаточно большой ($\Delta r/r \geq 0,1$), то величина γ станет меньше теоретического значения γ_t , равного 0,64 (0,72), и по величине этого уменьшения можно оценить $\Delta r/r$. Таким образом, определяя из кинетических данных параметры Γ_{\max} и Γ_{pr} , можно судить о толщине реакционной зоны $\Delta r/r$, т. е. получать информацию о топологических особенностях процесса радикальной трехмерной полимеризации.

Цель настоящей работы — изучение влияния скорости инициирования, природы инициатора и природы исходного олигомера на примере олигоэфирацрилатов (ОЭА) на величину $\Delta r/r$, оцениваемую кинетическим методом по величине γ .

Исследовали диметакрилаттриэтиленгликоль (ТГМ-3) и α , ω -бис-(метакрилоилокси)олиго(триэтиленгликольфталат) (МГФ-9), который в отличие от ТГМ-3 формирует более гибкие полимерные цепи, что позволяет проследить влияние природы олигомера на величину γ . ОЭА очищали адсорбционным способом путем пропускания раствора ОЭА через колонку, заполненную активированной при 673 К окисью алюминия марки хроматографическая [3, с. 54]. Инициаторами служили ДАК и циклогексилпероксидкарбонат (ЦПК), концентрацию которых варьировали в пределах 0,1—1,0% и 0,01—0,1% от содержания олигомера для ДАК и ЦПК соответственно. Инициаторы очищали методом перекристаллизации по известным методикам [4]. Кинетику полимеризации изучали при 313 К в микрокалориметре ДАК-1 в бескислородной среде.

На рис. 2 и 3 представлены типичные кинетические кривые полимеризации исследуемых ОЭА в интегральной (рис. 2) и в дифференциальной (рис. 3) формах, из которых определяли соответственно Γ_{pr} и Γ_{\max} и величины $\gamma = \Gamma_{\max}/\Gamma_{pr}$, суммированные в таблице. Из таблицы следует, что характер изменения γ в функции от условий существенно различен для инициаторов различной природы. Так, при инициировании полимеризации неперекисным инициатором ДАК (таблица) величина γ практически не зависит ни от концентрации инициатора (от скорости иницииро-

Значения γ и $\Delta r/r$ при полимеризации ТГМ-3 и МГФ-9 при 313 К

Олигомер	Концентрация инициатора, вес. %	γ	$\Delta r/r$	Олигомер	Концентрация инициатора, вес. %	γ	$\Delta r/r$
Инициатор ДАК							
ТГМ-3	0,03	0,39	0,15	ТГМ-3	0,01	0,28	0,24
	0,10	0,33	0,20		0,05	0,38	0,16
	0,50	0,33	0,20		0,075	0,42	0,13
	0,75	0,32	0,21		0,10	0,45	0,11
	1,00	0,36	0,17				
МГФ-9	0,10	0,33	0,20	МГФ-9	0,01	0,38	0,16
	0,50	0,40	0,14		0,05	0,40	0,14
	0,75	0,36	0,17		0,075	0,48	0,09
	1,00	0,32	0,21		0,10	0,62	0,01

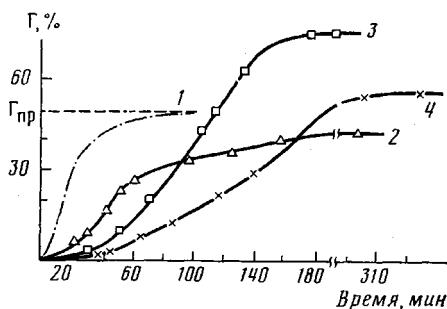


Рис. 2

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ТГМ-3 (1, 2) и МГФ-9 (3, 4) при 313 К. Здесь и на рис. 3 $[ЦПК]=0,1$ (1, 3), $0,05$ (4) и $0,01$ вес. % (2)

Рис. 3. Зависимость приведенной скорости полимеризации ТГМ-3 (1, 2) и МГФ-9 (3, 4) от глубины превращения при 313 К

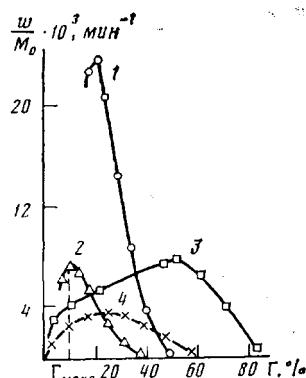


Рис. 3

вания), ни от природы исходного олигомера (ТГМ-3 или МГФ-9). При полимеризации, инициированной перекисью ЦПК, величина γ возрастает с ростом концентрации инициатора (таблица) и зависит от природы исходного олигомера: при повышении концентрации ЦПК от 0,01 до 0,10 вес. % величина γ увеличивается от 0,28 до 0,45 (в случае ТГМ-3) и от 0,38 до 0,62 (в случае МГФ-9).

Практически все значения γ , приведенные в таблице, ниже величин $\gamma_t=0,64$ или 0,72 (тетрагональная или гексагональная упаковка), предсказываемых теорией для системы плотно упакованных зерен одинакового размера. Поскольку наличие любых типов полидисперсности, существующих в реальной полимерной системе, должно смещать величину γ в сторону больших значений от γ_t , то наблюдаемые пониженные значения γ можно объяснить, по-видимому, только наличием в зернах достаточно толстой оболочки ($\Delta r/r > 0,1$) (рис. 1). Очевидно, что если средняя глубина полимеризации в объеме оболочки \bar{r}_{ob} значительно ниже предельной глубины полимеризации Γ_{pr} , достигаемой в объеме ядра зерна, то чем толще оболочка, тем при меньших содержаниях накопленного полимера в системе будет достигаться критическая точка — касание зерен друг с другом, регистрируемая как Γ_{max} ; т. е. чем больше $\Delta r/r$, тем сильнее занижены значения γ по сравнению с γ_t .

В предположении, что $\bar{r}_{ob} \ll \Gamma_{pr}$, можно оценить толщину оболочки $\Delta r/r$ из соотношения экспериментально наблюдаемых значений γ и γ_t . Очевидно, что при $\bar{r}_{ob} \ll \Gamma_{pr}$ $\gamma/\gamma_t = (r - \Delta r)^3/r^3$ (рис. 1). Откуда

$$\Delta r/r = 1 - \sqrt[3]{\gamma/\gamma_t} \quad (2)$$

Приведенные в таблице величины $\Delta r/r$ оценены по уравнению (2) при $\gamma_t=0,64$ (т. е. в предположении более вероятной тетрагональной упаковки зерен).

Из полученных данных следует, что при инициировании полимеризации добавками ДАК величина $\Delta r/r \approx 0,2$ независимо от природы исходного олигомера и скорости инициирования. При инициировании добавками ЦПК величина $\Delta r/r \approx 0,2$ наблюдается лишь для ТГМ-3 в области низких значений скорости инициирования (при $[ЦПК]=0,01$ вес. %). Для МГФ-9 в этой же области толщина оболочки несколько ниже ($\Delta r/r=0,16$). С ростом скорости инициирования добавками ЦПК величина $\Delta r/r$ понижается до 0,11 для ТГМ-3, а для МГФ-9 $\Delta r/r \rightarrow 0$.

Следует особо остановиться на вопросе о природе реакционной зоны 1 (рис. 1). Казалось бы, наиболее тривиально представлять ее как зону с радиальным градиентом глубины полимеризации, величина Γ в которой изменяется от Γ_{pr} на внутренней граничной сфере до $\Gamma \approx 0$ на внешней

по закону, близкому к линейному. Тогда среднее значение глубины полимеризации в зоне будет близко к $0,5\Gamma_{\text{пр}}$. Однако в этом случае возникает противоречие с ранее установленными экспериментальными фактами [1, с. 63]: линейная зависимость выхода золь-фракции от глубины полимеризации и по составу золь-фракции идентична исходному олигомеру. Это противоречие, вообще не возникающее при $\Delta r/r \leq 0,1$, в случае $\Delta r/r > 0,1$ можно устранить лишь одним способом — предположив, что зона состоит из полимера с очень малой глубиной превращения ($\Gamma \approx 0$) и иммобилизованного за счет набухания исходного олигомера (примерно 5–10 объемов олигомера на один объем полимера этой зоны). Вероятнее всего, реакционная зона (слой вокруг ядра зерна) представляет собой гель из сплитых макромолекул с очень редкой пространственной сеткой, способной поэтому сильно набухать в олигомере. Полимеризация в таком геле протекает с повышенной скоростью по сравнению со скоростью в свободном олигомере из-за диффузионной стабилизации радикалов-носителей цепи (по типу гель-эффекта).

С учетом указанных соображений о природе реакционной зоны рассмотрим возможные объяснения наблюдавшихся закономерностей изменения $\Delta r/r$ в зависимости от природы исходных олигомеров, инициаторов и скоростей инициирования. В radicalной полимеризации длина цепи падает с увеличением скорости инициирования w_i . Заманчиво поэтому объяснить возрастание $\Delta r/r$ с понижением w_i , наблюдающееся в случае инициирования добавками ЦПК, увеличением объема редкосплитого геля с ростом длины цепи. Отсутствие этого эффекта в случае инициирования добавками ДАК тогда тоже объяснимо, если принять во внимание значительно более низкую растворимость ДАК в исходных олигомерах по сравнению с ЦПК. Так, предел растворимости ДАК в ТГМ-3 и МГФ-9 при 293 К составляет $\approx 0,3$ вес.%, что было установлено методом оптической микроскопии с использованием поляризованного света. Для ЦПК предельная растворимость в этих условиях превышает 10 вес.%. Процесс роста зерен при полимеризации ОЭА сопровождается микроперераспределением компонентов реакционной системы, в частности инициатора [5]. С увеличением густоты сетки в реакционной зоне 1 (рис. 1) растворимость инициатора будет падать. В случае менее растворимого инициатора (ДАК) растворимость может понизиться до предельной, а избыток будет выводиться из зоны реакции за счет микрокристаллизации. Это приведет в зоне 1 к постоянству локальной концентрации инициатора, соответствующей пределу растворимости, отсюда и постоянство длины цепи при полимеризации и в конечном итоге постоянство величины $\Delta r/r$ при различных концентрациях инициатора. Для более растворимого инициатора ЦПК в зоне 1, очевидно, не достигаются условия, понижающие растворимость до предельной величины, и локальная концентрация инициатора коррелирует с исходной.

Чтобы объяснить влияние природы олигомера на величину $\Delta r/r$, по-видимому, следует учитывать способность редкой сетки, служащей полимерной основой зоны 1, к набуханию в олигомерах различной ММ. Не исключено, что МГФ-9, имеющий более чем в 2 раза большую молекулярную массу по сравнению с ТГМ-3, обладает и худшей способностью к набуханию, отсюда и меньшая толщина зоны 1.

Таким образом, в настоящей работе при полимеризации ОЭА кинетическим методом измерены параметры $\gamma(\Delta r/r)$, которые характеризуют топологические особенности процесса трехмерной radicalной полимеризации. Выявленные способы варьирования этих параметров путем изменения скорости инициирования, природы инициатора, типа олигомера могут послужить основой для технологических рекомендаций по получению пространственно-сетчатых полимеров различной структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. 232 с.
2. Кандырин Л. В., Кулезнов В. Н., Чернин Е. И., Фрейдин А. С., Гринберг С. М. Коллоид. журн., 1977, т. 39, № 5, с. 966.

3. Берлин А. А., Гефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967. 372 с.
4. Разуваев Г. А., Терман Л. М. Журн. общ. химии, 1960, т. 30, № 7, с. 2387.
5. Верезин М. П., Лагунов В. М., Королев Г. В. В кн.: Кинетика и механизм физико-химических процессов. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1984, с. 109.

Ярославский политехнический
институт

Поступила в редакцию
15.V.1985

Институт химической физики
АН СССР

**TOPOLOGICAL FEATURES OF MICROHETEROGENEOUS PROCESS
OF THREE-DIMENSIONAL RADICAL POLYMERIZATION.
KINETIC STUDY FOR OLIGOESTERACRYLATES**

Vasil'ev D. K., Golikov I. V., Mogilevich M. M., Korolev G. V.

S u m m a r y

For polymerization of oligoesteracrylates TGM-3 and MGF-9 the volume fraction γ of polymer grains (dense-network particles) has been determined from kinetic characteristics of the process for the stage of grains contact. The γ values are found to be lower than predicted theoretically ones and to depend on the rate of initiation, initiator nature and type of initial oligomer. The γ parameter is shown to contain the information about the thickness of the reaction zone $\Delta r/r$ of polymer grains and about the topological features of the microheterogeneous process of radical three-dimensional polymerization.