

УДК 541(64+127)542.952

## КИНЕТИКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РАДИАЦИОННОЙ ТРЕХМЕРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИМЕТАКРИЛАТА ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В СТАЦИОНАРНОМ И НЕСТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМАХ

Мунихес В. М., Березин М. П., Кирюхин Д. П., Баркалов И. М.,  
Королев Г. В.

Исследованы закономерности низкотемпературной радиационной трехмерной полимеризации диметакрилата триэтиленгликоля методом квазизотермической калориметрии при температуре от 293 К до 203 К. При радиационной полимеризации с использованием вещественных инициаторов наблюдаются те же закономерности, что и в обычных условиях. Отсутствует корреляция между глубиной полимеризации в максимуме скорости и предельной глубиной. Проведены нестационарно-кинетические измерения в широком диапазоне температур и глубин полимеризации, вычислены константы скоростей открытия и роста цепи, времена жизни радикалов-носителей цепи.

В настоящее время достоверно установлено [1], что трехмерная радиально-инициированная полимеризация протекает по весьма своеобразному механизму — путем практически одновременного зарождения и последующего роста частиц микрогеля (зерен), выполняющих по существу функции индивидуальных микрореакторов. По достижении в них критической степени превращения (критической густоты сетки по Флори-Ренеру) нарушается условие термодинамической совместимости компонентов реакционной системы внутри микрореактора и начинается микросинерезис, перераспределяющий компоненты. В результате локальные (истинные) концентрации реагентов (и в первую очередь вещественных инициаторов) в зоне полимеризационного превращения, могут существенно отличаться от среднеобъемных (кажущихся).

Можно полагать, что в условиях радиационной низкотемпературной трехмерной полимеризации осложнения, связанные с зернообразованием и микроперераспределением, частично или полностью устраняются. Действительно, при радиационном инициировании отсутствуют вещественные инициаторы (добавки перекисей, азосоединений и т. п.), способные к микроперераспределению в ходе полимеризационного превращения, а снижение температуры полимеризации, замораживая молекулярную подвижность, уменьшает вероятность зернообразования.

В настоящей работе с целью сопоставления исследована кинетика низкотемпературной радиационной трехмерной полимеризации диметакрилата триэтиленгликоля (ТГМ-3) — наиболее типичного представителя класса соединений полимеризующихся, как показано ранее [1], в обычных условиях (вещественное инициирование, температура 293–353 К) по ярко выраженному микрогетерогенному механизму.

Очистку ТГМ-3 проводили по стандартной методике [2]. За кинетикой радиационной полимеризации следили с помощью калориметрической методики [3]. С этой целью определенную навеску олигомера в стеклянной юкювете освобождали от кислорода и запаивали, помещали в калориметр, терmostатировали при требуемой температуре, а затем облучали  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$ . В ходе эксперимента регистрировали изменение во времени скорости тепловыделения, обусловленного полимеризацией олигомера. Для определения глубины превращения и скорости процесса использовали в расчетах теплоту полимеризации ТГМ-3, которую полагали равной теплоте полиме-

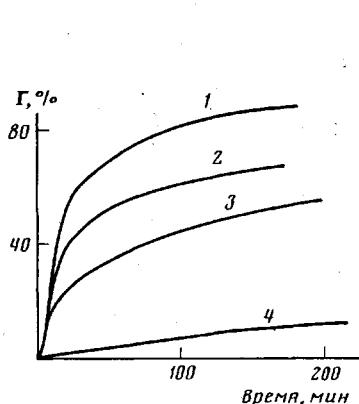


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые радиационной полимеризации ТГМ-3. Здесь и на рис. 2 и 3 мощность дозы  $\gamma$ -излучения  $^{60}\text{Co}$  120 рад/с.  $T=293$  (1), 273 (2), 238 (3) и 203 K (4)

Рис. 2. Зависимость приведенной скорости радиационной полимеризации ТГМ-3 от времени

ризации MMA  $13,57 \pm 0,06$  ккал/моль [4]. В расчеты вносили соответствующую поправку на инерционность калориметрической установки  $\tau_h \sim 100$  с. Температура, мощность дозы и другие условия экспериментов приведены в подписях к рисункам.

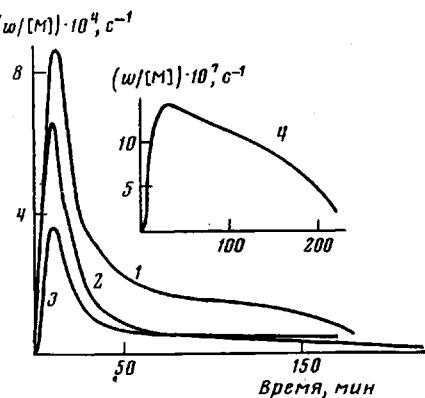


Рис. 2

**Стационарная кинетика.** Кинетические кривые в координатах глубина превращения  $\Gamma$  — время  $t$  представлены на рис. 1, а в координатах приведенная скорость  $w/[M]$  — время на рис. 2. При этом в качестве параметра приведения использована текущая концентрация полимеризационноспособных групп  $[M]$ , в соответствии с первым порядком реакции полимеризации по  $M$ , следующим из тривиальной теории. Как видно из сопоставления кинетических кривых, приведенных на рис. 2, низкотемпературная радиационная трехмерная полимеризация протекает качественно так же, как и при обычных условиях (при температуре выше комнатной в присутствии вещественных инициаторов): сначала процесс развивается по автокаталитическому закону, а затем по достижении максимальной скорости ( $w_{\max}$ ) начинается стадия автоторможения. Такой характер полимеризации сохраняется вплоть до «критической» температуры  $-70^\circ$ , близкой к температуре замерзания исходного жидкого олигомера, с тем отличием, что при  $-70^\circ$  автоторможение выражено гораздо слабее.

Из рис. 1 следует, что и при достаточно низких температурах (по крайней мере до  $-35^\circ$ ) предельные величины глубин превращения  $\Gamma_{\text{пр}}$  значительно превышают 50%, поскольку экспериментально достигнутые значения конечных  $\Gamma$  еще далеки от запредельивания, как это видно по характеру кинетических кривых. Лишь при  $-70^\circ$  величина  $\Gamma_{\text{пр}}$ , по-видимому, значительно ниже 50%.

Более детальное обсуждение результатов целесообразно продолжить, представив их в координатах  $w/[M]-\Gamma$  (рис. 3). Видно, что с понижением температуры величина  $\Gamma_{\max}$ , при которой приведенная скорость достигает максимума, закономерно смещается в сторону меньших глубин превращения. В рамках микрогетерогенной модели полимеризационного процесса в чисто качественном аспекте этот результат представляется вполне естественным и связан просто с уменьшением предельной глубины полимеризации в зернах [1, с. 62]. Действительно, величина  $\Gamma_{\text{пр}}$  лимитируется подвижностью в зоне полимеризационного превращения и поэтому падает с уменьшением температуры.

Учитывая некоторые количественные соотношения, следующие из микрогетерогенной модели, можно установить, что результаты, представленные на рис. 3, имеют специфические особенности, по сравнению с по-

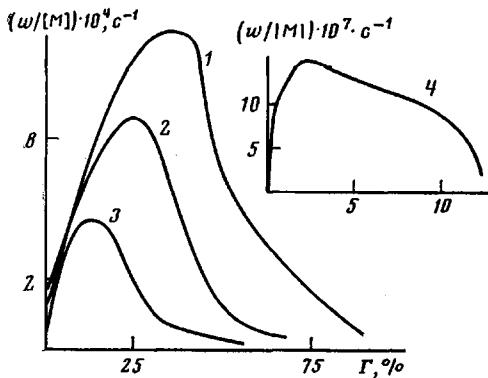


Рис. 3

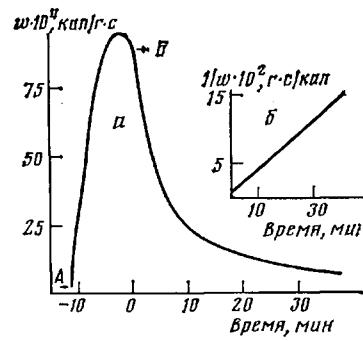


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость приведенной скорости полимеризации ТГМ-3 от глубины полимеризации

Рис. 4. Нестационарно-кинетическая кривая полимеризации ТГМ-3 (а) и ее линейная анаморфоза (б) в координатах  $1/w$  — время. Мощность дозы 120 рад/с,  $T = -238$  К,  $\Gamma = 29,5\%$  (в момент выключения  $^{60}\text{Co}$ ). А — момент включения  $^{60}\text{Co}$ ; Б — момент выключения  $^{60}\text{Co}$

лимеризацией в обычных условиях. Действительно, в последнем случае величины  $\Gamma_{\max}$  и  $\Gamma_{\text{пр}}$  связаны простым соотношением [1, с. 132]

$$\Gamma_{\max} = \gamma \Gamma_{\text{пр}}, \quad (1)$$

где  $\gamma$  — коэффициент, числовое значение которого зависит только от формы зерен и от вида функции распределения их по размерам. В приближении сферических зерен одинакового размера  $\gamma = 0,65$  [5]. Это приближение удовлетворительно согласуется с экспериментом при обычных условиях.

В табл. 1 приведены величины  $\gamma$ , рассчитанные по данным рис. 3. Видно, что все  $\gamma$  значительно  $< 0,65$  и уменьшаются с понижением температуры.

Соотношение (1) получено при условии, что максимуму скорости полимеризации, протекающей на поверхности зерен (толщина зоны полимеризационного превращения несоизмеримо меньше диаметра зерна), отвечает момент соприкосновения зерен, выросших до соответствующего размера. Следовательно, в рамках микрогетерогенной модели малые величины  $\gamma$  необходимо интерпретировать как отражение либо несферичности зерен, либо существенного увеличения толщины зоны полимеризационного превращения с распространением ее от поверхности в глубь зерна.

Отклонение формы зерен от сферической, приводящее к уменьшению величины  $\gamma$ , является по существу образование анизометрических зерен, эллипсовидных или в пределе нитевидных. Для последних при отношении длины к толщине  $> 10$  значение  $\gamma < 0,1$  [5]. Напомним, что по физическому смыслу  $\gamma$  представляет собой долю собственного объема зерен от общего объема системы при таком ее заполнении зернами, чтобы последние соприкасались друг с другом. Таким образом, уменьшение  $\gamma$  с понижением температуры дает повод предположить, что при низких температурах первичные полимерные цепочки, образующиеся в ходе поли-

Таблица 1

Значения глубин превращения  $\Gamma_{\text{пр}}$  и  $\Gamma_{\max}$  и коэффициента  $\gamma$  в зависимости от температуры полимеризации

$\Gamma_{\text{пр}}, \%$	$\Gamma_{\max}, \%$	$\gamma$	$T, \text{К}$	$\Gamma_{\text{пр}}, \%$	$\Gamma_{\max}, \%$	$\gamma$	$T, \text{К}$
$\sim 95$	35	$\sim 0,37$	293	$\sim 65$	14	$\sim 0,22$	238
$> 85$	25	$< 0,29$	273	$> 12$	2	$< 0,17$	203

меризации, не успевают сворачиваться в виде глобул, агрегируя в анизометричные образования с более или менее развернутыми цепями.

Другая возможная причина уменьшения коэффициента  $\gamma$  — существенное увеличение толщины зоны полимеризационного превращения (в пределе до величины, соизмеримой с толщиной зерна). Это увеличение (если оно действительно имеет место) связано с неполной реализацией микросинерезиса («выдавливания» избыточного с точки зрения термодинамической совместимости непрореагировавшего исходного олигомера из густосшитых внутренних частей зерен на периферию) вследствие замораживания подвижности при низких температурах.

Вклад каждой из причин — образования анизометричных структур и замораживания микросинерезиса — можно оценить в дальнейшем, исследуя свойства полимеризатов, полученных в низкотемпературной области. Как правило, образование анизометричных структур существенно улучшает физико-механические характеристики, поэтому, следя за изменением последних с понижением температуры, можно судить о вкладе анизометрии.

**Нестационарно-кинетические измерения.** Несколько лет назад появилось сообщения [6] о постэффектах большой длительности (вплоть до постполимеризации, протекающей по механизму «живых цепей»), наблюдавшихся при радиационной полимеризации метакрилатов. Поэтому в настоящей работе, несмотря на трудоемкость нестационарно-кинетических экспериментов, подробно обследован не только достаточно широкий температурный интервал ( $\sim 100^\circ$ ), но и широкий интервал глубин полимеризации, соответствующих старту постэффекта. Результаты представлены в табл. 2 и на рис. 4. Во всех случаях закон уменьшения скорости в ходе постэффекта соответствует квадратичной гибели радикалов — носителей цепи (см. типичную кинетическую кривую и ее линейную анаморфозу на рис. 4). Исключение составляет температура  $-70^\circ$ , близкая к точке замерзания исходного ТГМ-3, при которой носители цепи гибнут по первому порядку.

Время жизни  $\tau$  радикалов-носителей цепи резко возрастает как с увеличением глубины полимеризации, так и с понижением температуры (табл. 2), что естественно, если принять во внимание, что  $\tau$  обратно зависит от подвижности, а последняя замораживается как при понижении температуры, так и с нарастанием консистентных изменений в реакцион-

Таблица 2

Результаты нестационарно-кинетических измерений, полученные методом радиационно-химического последействия

T, K	$\Gamma, \%$	$k_p, \text{л/моль}\cdot\text{с}$	$\alpha_p$	$k_o, \text{л/моль}\cdot\text{с}$	$\alpha_o$	$\tau, \text{с}$	$\alpha_\tau$
295	61	27,4	—	460	—	180	—
270	0 *	112,2	6,6	50 118	16,1	5,3	8,1
	33	11,4		158		94	
	54	2,2		10,4		376	
	67	0,3		1		1210	
258	0 *	39,8	6,6	11 481	16,1	11,5	8,1
	26	6,7		175		93	
	42	0,4		10,6		374	
238	0 *	10,5	6,6	5 888	16,1	17	8,1
	13	4,7		783		43	
	19	3,1		218		82	
	30	1,6		60,8		155	
	40	0,2		7,1		456	
203	10	0,04	—	$1,15 \cdot 10^{-3}$ сек $^{-1}$	—	600	—

\* Значения  $k_p$ ,  $k_o$  и  $\tau$  при  $\Gamma=0$  вычислены из графика (рис. 5 а, б).

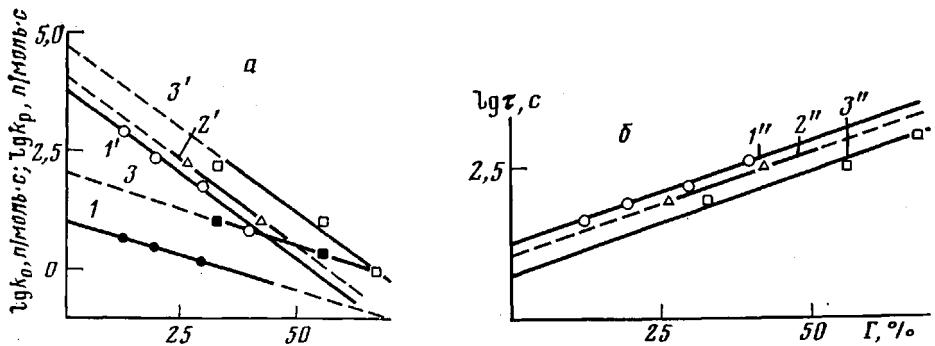


Рис. 5. Зависимость  $k_p$  (1, 3),  $k_0$  (1'-3') (а),  $\tau$  (1''-3'') (б) от глубины полимеризации.  $T=238$  (1-1''),  $258$  (2-2'') и  $270$  К (3-3'')

ной системе с увеличением  $\Gamma$ . О сравнительных масштабах влияния обоих факторов на  $\tau$  можно судить, сопоставляя разницу величин  $\tau$  при различных  $\Gamma$  и фиксированной температуре с разницей  $\tau$  при близких  $\Gamma$  и различной температуре.

Судя по величинам  $\tau$ , которые достигают в некоторых случаях  $\sim 10^3$  с, образования «живых цепей» при низкотемпературной радиационной полимеризации ТГМ-3 не происходит. Хотя методика проведения экспериментов по трехмерной постполимеризации в работе [7] существенно отличалась от нашей (радикалы генерировались при температуре ниже точки стеклования реакционной системы, и постполимеризация осуществлялась в неизотермическом режиме при определенных скоростях размораживания) и сама исходная реакционная система тоже была иной (смесь монометакрилата с диметакрилатом), однако причина возникновения «живых цепей», указанная в работе [7] — стерическая стабилизация радикалов-носителей цепи — казалось бы должна действовать в равной степени и в условиях наших экспериментов. По-видимому, одним из существенных факторов для реализации процесса постполимеризации в режиме «живых цепей» является все же неизотермичность, позволяющая поддерживать оптимальные условия роста полимерных цепей: строго контролируемое увеличение температуры (со скоростью, не превышающей некоторой критической) дестабилизирует «замороженную» реакционную систему лишь в такой степени, что размораживается только реакция роста цепи при остающейся замороженной реакции обрыва цепей. Подвижность низкомолекулярных реагентов (исходных мономерных молекул), контролирующая реакцию роста, при данной температуре всегда несопоставимо выше, чем подвижность растущих цепей, контролирующая реакцию обрыва. При этом темп увеличения температуры, соответствующий оптимуму условий роста полимерных цепей, должен быть таким, чтобы каждый последующий шаг в сторону повышения температуры приводил к эффекту размораживания подвижности, равному эффекту замораживания подвижности в ходе предыдущего шага, вызванного накоплением соответствующей порции вновь образовавшегося полимера. Иными словами, каждый последующий температурный шаг должен лишь компенсировать замораживание, вызванное изменением консистентного состояния системы из-за полимеризации в ходе предыдущего шага. Только тогда процесс роста полимеризации цепей будет протекать в оптимальных условиях.

Именно поэтому, наверное, «живые цепи» и не реализуются в изотермических условиях наших экспериментов. Несомненно, что в ходе постэффекта какая-то часть радикалов-носителей цепи стерически стабилизируется, превращаясь в чрезвычайно долгоживущие (как это показано методом ЭПР), однако полимеризация на них, по-видимому, быстро прекращается вследствие нарастания консистентных изменений в реакционной системе и соответствующего замораживания роста полимерных цепей с превращением долгоживущих носителей цепи в «мертвые» ра-

дикалы. «Оживить» их можно, очевидно, только работая в неизотермическом режиме, компенсируя консистентное замораживание соответствующим температурным размораживанием.

В табл. 2 приведены также эффективные величины констант скорости роста и отрыва цепи, рассчитанные из совокупности данных по нестационарной и стационарной кинетике в гомогенном приближении [8–11]. Границы применимости гомогенного приближения к микрогетерогенным системам обсуждены в работе [1, с. 121]. Величины эффективных значений  $k_p$  и  $k_t$ , представленные в табл. 2, необходимы при выборе режимов низкотемпературной полимеризации материалов и изделий на основе ТГМ-3.

Оказалось, что зависимость  $k_p$ ,  $k_t$  и  $\tau$  от глубины полимеризации хорошо описывается экспоненциальными зависимостями:  $k_{p,0} = (k_{p,0})_{\Gamma=0} \cdot e^{-\alpha\Gamma}$  и  $\tau = \tau_{\Gamma=0} \cdot e^{\alpha\Gamma}$ . Величины параметров  $k_p$ ,  $k_t$ ,  $\tau$  и  $\alpha$ , вычисленные из графиков, представленных на рис. 5, приведены в табл. 2.

Из температурной зависимости  $k_p$  и  $k_t$  при одинаковых  $\Gamma$  вычислены соответствующие энергии активации и предэкспоненты. Оказалось, что  $E_p$  и  $E_t$  не зависят от глубины полимеризации, а их значения равны 38,5 и 36,4 кДж/моль соответственно. Значения предэкспонентов в зависимости от глубины полимеризации приведены ниже.

$\Gamma, \%$	0	20	40	60
$\lg A_p$	9,5	8,9	8,3	7,7
$\lg A_t$	11,8	10,4	8,9	7,6

Видно, что с увеличением глубины полимеризации происходит снижение предэкспоненциальных множителей реакций роста и отрыва цепи.

## 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. Королев Г. В., Махонина Л. И. Высокомолек. соед. А, 1963, т. 10, № 2, с. 245.
3. Баркалов И. М., Кирюхин Д. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 723.
4. McCurdy K. G., Laidler K. J. Can. J. Chem., 1963, v. 41, p. 1867.
5. Кандырин А. Б., Кулезнев В. Н., Чернин Е. И., Фрейдин А. С., Гринберг С. М. Коллоид. журн., 1977, т. 39, № 5, с. 966.
6. Каплан А. М., Ласэрна Б., Стояченко И. Л., Шклярова Е. И., Голубев В. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А., Гольданский В. И. Докл. АН СССР, 1975, 224, с. 829.
7. Шклярова Е. И., Голубев В. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1001.
8. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967. 372 с.
9. Королев Г. В. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1965.
10. Творогов Н. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1967.
11. Творогов Н. Н., Королев Г. В. Высокомолек. соед. 1964, т. 6, № 5, с. 877.

Отделение Института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
11.VI.1984

## KINETICS OF LOW-TEMPERATURE RADIATION-INDUCED THREE-DIMENSIONAL POLYMERIZATION OF TRIETHYLENE GLYCOL DIMETHACRYLATE IN STATIONARY AND NONSTATIONARY REGIMES

Munikhes V. M., Berezin M. P., Kiryukhin D. P., Barkalov I. M.,  
Korolev G. V.

### Summary

The regularities of low-temperature radiation-induced three-dimensional polymerization of triethylene glycol dimethacrylate have been studied by quasiisothermal calorimetry method in the 293–203 K range. The regularities of this process were shown to be the same as when using the substance initiators, but without the correlation between the conversion corresponding to the maximal rate and the limiting conversion. The nonstationary-kinetic measurements were performed in the wide range of temperatures and conversions, the rate constants of chain termination and propagation and life times of propagating radicals were calculated.