

УДК 541(515+64)

## ФИЗИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ СИСТЕМЫ МОНОМЕР — ТРЕХМЕРНЫЙ ПОЛИМЕР В ХОДЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Дуфлот В. Р., Чикин Ю. А.

Калориметрическим методом изучено состояние системы диметакрилат этиленгликоля — собственный трехмерный полимер, образующейся в ходе радикальной полимеризации. Показано, что молекулы мономера в зависимости от взаимодействия с трехмерной сеткой могут находиться в трех различных состояниях: свободный «блочный» диметакрилат этиленгликоля, сильно связанный и промежуточный. При конверсиях более 0,22 весь мономер находится в связанном состоянии и не способен плавиться и кристаллизоваться. На основе экспериментальных результатов сделаны выводы о механизме полимеризации.

Исследование физического состояния низкомолекулярных веществ — воды [1, 2], цетилового спирта [3], бензола, циклогексана, диоксана [4] в полимерных матрицах посвящено значительное количество работ. Было показано, что низкомолекулярное вещество может находиться в различных состояниях, причем число состояний может доходить до четырех. Аналогичные явления наблюдаются и в полимерных гелях, в частности гидрогелях [5, 6], при высоких содержаниях низкомолекулярного вещества. Различные состояния низкомолекулярного вещества обычно связывают с различной энергией взаимодействия между ним и полимером. Мерой разного состояния вещества может служить смещение (расщепление) температур фазовых переходов, а также их тепловые эффекты.

Поскольку в ходе полимеризации в массе система состоит из полимера и мономера, то исследование распределения, взаимодействия его с полимером (полимерной сеткой) может дать ценные сведения о механизме формирования полимерного тела. Перспективен в этом отношении фазовый анализ системы, полученной при трехмерной полимеризации кристаллизующегося мономера.

Диметакрилат этиленгликоля (ДМЭГ) перегоняли в вакууме (характеристики приведены в работе [7]) и перед использованием хранили в темноте при  $-12^{\circ}$ . Образцы с разной начальной конверсией  $\varphi_i$  получали полимеризацией тщательно дегазированных ампул в поле  $\gamma$ -излучения  $^{60}\text{Co}$  при комнатной температуре; интенсивность излучения 0,07 Гр/с. Затем ампулу с образцом быстро охлаждали погружением ее в жидкий азот. Расчет конверсии двойных связей из калориметрических данных проводили с использованием удельной теплоты полимеризации MMA, равной 57,8 кДж/моль [8]. Фазовый анализ образцов с различными  $\varphi_i$  проводили при нагревании со скоростью 0,5 К·мин $^{-1}$ .

На рис. 1 представлены кривые разогревания образцов ДМЭГ, имеющих различные  $\varphi_i$ . Видно, что на термограммах проявляются несколько экзо- и эндотермических пиков. В области температур 170—190 К регистрируется характерное изменение теплоемкости — переход системы из стеклообразного состояния в высокоэластичное. При увеличении  $\varphi_i$  в изученном диапазоне начальных конверсий расстекловывание начинается при одной и той же температуре ( $170\text{ K}$ ), однако завершение расстекловывания закономерно смещается в область более высоких температур. Подобная зависимость  $T_c$  от  $\varphi_i$  наблюдалась для более высокомолекулярного аналога ДМЭГ — диметакрилата триэтиленгликоля [9]. Высокая вязкость системы вблизи  $T_c$ , вероятно, препятствует перестройке молекул, необходимой для кристаллизации. Благоприятные условия для кристаллизации чистого ДМЭГ ( $\varphi_i=0$ ) реализуются лишь через  $20^{\circ}$  после рас-

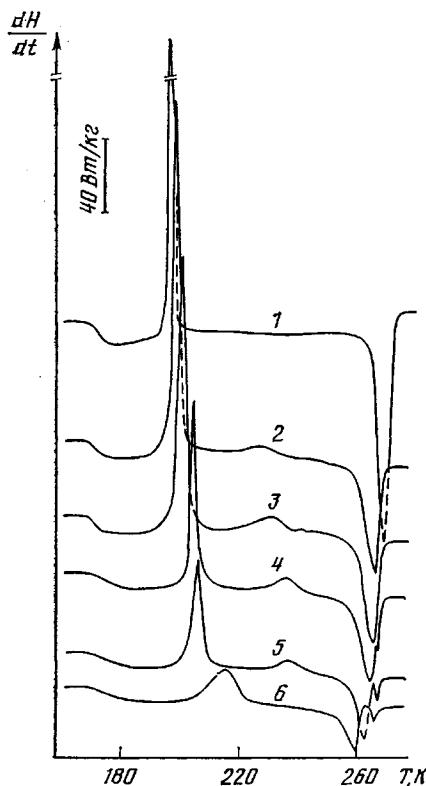


Рис. 1

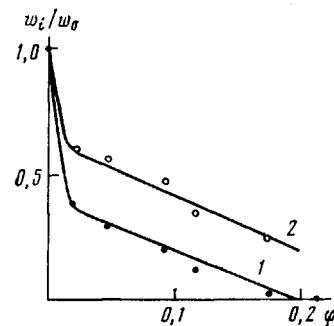


Рис. 2

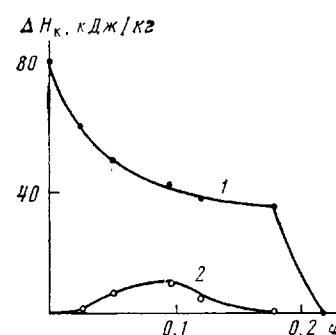


Рис. 3

Рис. 1. Термограммы размораживания образцов ДМЭГ, имеющих  $\phi_i=0$  (1); 0,025 (2); 0,051 (3); 0,096 (4); 0,120 (5) и 0,178 (6)Рис. 2. Зависимость отношения максимальной скорости кристаллизации (1) и плавления (2) образцов ДМЭГ с  $\phi_i$  к максимальной скорости кристаллизации и плавления чистого ДМЭГ соответственно от конверсии

Рис. 3. Зависимости теплоты низкотемпературной (1) и высокотемпературной (2) кристаллизации от конверсии

стекловывания. За температуру кристаллизации  $T_k$  (плавления  $T_{\text{пп}}$ ) принимали температуру, отвечающую точке пересечения касательной к наиболее крутым участкам левой стороны экзотермического (эндотермического) пика с базовой линией. С ростом  $\phi_i$   $T_k$  ДМЭГ в трехмерной сетке растет прямо пропорционально  $\phi_i$ . В изученном диапазоне  $\phi_i$  эта зависимость имеет вид  $T_{k,i} = T_{k,0} + 80 \cdot \phi_i$ , где  $T_{k,0}$  и  $T_{k,i}$  — температуры низкотемпературной кристаллизации ДМЭГ с  $\phi_i$  и с  $\phi_i=0$  соответственно.

Наличие в системе трехмерного полимера приводит к появлению на термограммах в окрестности 230 К еще одного высокотемпературного пика кристаллизации. Этот широкий пик кристаллизации удалось зарегистрировать в области  $0 < \phi_i \leq 0,15$ ; причем для любого  $\phi_i$  разность между температурами низко- и высокотемпературной кристаллизации сохранялась постоянной и равной 32°. Увеличение  $\phi_i$  до 0,20 привело к вырождению двух пиков кристаллизации в один, занимающий промежуточное температурное положение. При  $\phi_i > 0,217$  на термограммах вообще не зарегистрировано кристаллизации мономера.

При дальнейшем повышении температуры на термограммах наблюдаются пики плавления. Чистый ДМЭГ, естественно, имеет единственный пик плавления. Наличие в системе трехмерного полимера обусловливает появление на основном эндотермическом пике в качестве высокотемпературного плеча еще одного пика плавления. С увеличением  $\phi_i$  этот второй пик все более разрешается и при  $\phi_i > 0,10$  регистрируется как отдельный пик плавления. Увеличение  $\phi_i$  приводит к криоскопическому понижению  $T_{\text{пп}}$ , причем зависимость близка к линейной, исключая участок, соответ-

ствующий началу формирования трехмерной сетки ( $\phi_i < 0,02$ )

$$T_{\text{пл},i} = (T_{\text{пл},0} - 5) - 30 \cdot \phi_i$$

У образца с  $\phi_i = 0,217$ , который не проявлял на термограмме кристаллизации, зарегистрирован слабый пик плавления. Образцы с большими  $\phi_i$  не показывали ни кристаллизации, ни плавления.

Образовавшаяся во время полимеризации трехмерная сетка оказывает сильное влияние на скорости процессов кристаллизации и плавления. На рис. 2 представлена зависимость отношения максимальной скорости кристаллизации (кривая 1) и плавления (кривая 2) образцов с различными  $\phi_i$  к максимальной скорости кристаллизации и плавления образца с  $\phi_i = 0$  от начальной конверсии.

Наиболее резкое падение скоростей кристаллизации (плавления) наблюдается на начальных (до  $\phi_i = 0,02$ ) стадиях формирования сетки. Затем уменьшение скоростей кристаллизации и плавления происходит более плавно и симбатно друг другу. Скорость процесса кристаллизации подавляется трехмерной сеткой в большей степени, чем скорость плавления.

На рис. 3 представлены зависимости теплот кристаллизации от  $\phi_i$ . Видно, что теплота низкотемпературной кристаллизации (кривая 1) monotonно убывает с  $\phi_i$ , стремясь к постоянной величине ( $\Delta H_{k,i}^{\text{н}} = -38 \text{ кДж/кг}$ ), а затем в узкой области конверсий ( $0,18 < \phi_i < 0,22$ ) падает до нуля. Теплота высокотемпературной кристаллизации (кривая 2) медленно возрастает, достигает максимального значения ( $\Delta H_{k,i}^{\text{в}} = 9 \text{ кДж/кг}$ ) при  $\phi_i = 0,10$ , а затем уменьшается до нуля в диапазоне  $0,18 < \phi_i < 0,22$ . Аналогичным образом ведут себя и теплоты плавления. Для всех  $\phi_i$  теплота плавления превышает теплоту кристаллизации. Если считать, что удельные теплоты плавления и кристаллизации равны и не изменяются с температурой, то объяснение этому факту можно найти в том, что в процессе закалки исходного состава часть молекул мономера успевает закристаллизоваться. Количество тепла  $\Delta H_{c,k,i}$ , пропорциональное количеству кристаллизующегося мономера в процессе закалки, было найдено следующим образом: из теплоты кристаллизации чистого ДМЭГ  $\Delta H_{k,0}$  вычли сумму теплот низко- и высокотемпературной кристаллизации, деленную на множитель  $1-\delta$  ( $\delta$  — параметр, учитывающий количество «подвешенных» к трехмерной сетке двойных связей). Величина  $\delta$  может находиться между 1 и 2, т. е. от полного отсутствия в полимере ( $\delta=1$ ) до ситуации, когда на каждом мономерном звене полимерной цепи находится «подвешенная» двойная связь ( $\delta=2$ ). Зависимость скрытой теплоты кристаллизации в процессе охлаждения от  $\phi_i$  представлена на рис. 4. Экстраполяция линейных участков этих зависимостей на  $\phi_i = 0$  дает величину  $\sim 17 \text{ кДж/кг}$ . Разница между теплотами плавления и низкотемпературной кристаллизации чистого ДМЭГ равна  $16 \text{ кДж/кг}$ . Удовлетворительное совпадение этих величин действительно свидетельствует о том, что в процессе закалки образцов часть мономера кристаллизуется, причем трехмерная сетка благоприятствует этому процессу.

Аналогичные расчеты, проведенные с теплотами плавления, показали, что с ростом  $\phi_i$  в системе появляется все возрастающее количество мономера, которое не проявляется в виде плавления, а значит, и не кристаллизуется в процессе нагревания образца. Отсутствие кристаллизации и плавления при  $\phi_i > 0,217$  показывает, что весь оставшийся мономер не способен кристаллизоваться и плавиться (количество мономера не может быть менее 57% даже при  $\delta=2$ ). Таким образом, молекулы ДМЭГ в собственной трехмерной сетке могут находиться по крайней мере в трех различных состояниях: мономер, не способный кристаллизоваться; мономер, дающий высокотемпературные пики кристаллизации и плавления, и мономер, дающий низкотемпературные пики кристаллизации и плавления. Можно также отметить мономер, кристаллизующийся во время закалки и плавящийся вместе с низкотемпературным.

Отмеченные выше закономерности (рис. 1–3) не являются обратимыми. Повторные циклы закаливания и последующего нагревания при-

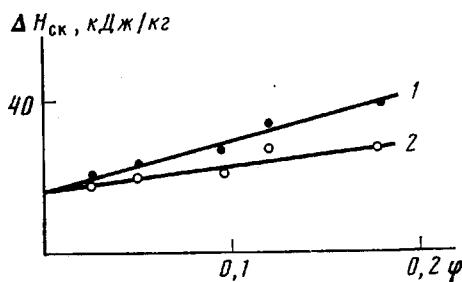


Рис. 4

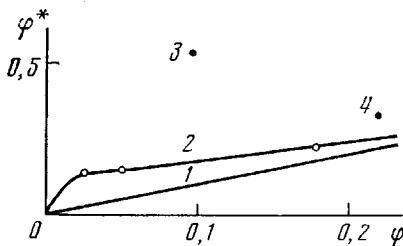


Рис. 6

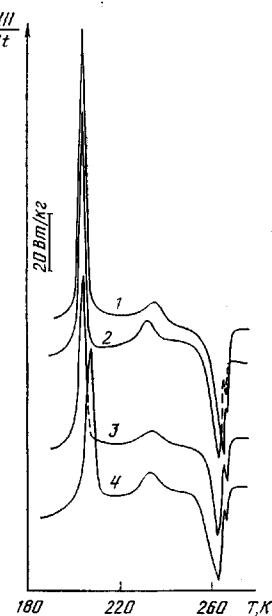


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость скрытой теплоты (теплоты кристаллизации во время охлаждения) от конверсии.  $\delta=1$  (1) и  $\delta=2$  (2)

Рис. 5. Термограммы размораживания образца ДМЭГ с  $\phi_i=0,096$ . Цифры у кривых – количество циклов размораживания

Рис. 6. Зависимость конверсии образцов после циклов замораживания – нагревания от исходной конверсии: 1 – исходная прямая, 2–4 – после первого, пятого и второго циклов

водят к уменьшению скоростей как кристаллизации, так и плавления, возрастанию  $T_k$  и понижению  $T_{пл}$ . Одновременно улучшается разрешенность двух пиков плавления. Уже во время второго нагревания он детектируется практически как отдельный пик (рис. 5). Подобные зависимости могут быть объяснены дополнительной полимеризацией, происходящей во время нагревания. «Замурованные» радикалы, оставшиеся в образце после облучения, по-видимому, могут освобождаться во время плавления и инициировать эту дополнительную полимеризацию. Часть радикалов может образовываться в результате разрыва цепей трехмерной сетки при росте кристаллов ДМЭГ. Подобный разрыв внутренней структуры сетки вследствие роста кристаллов льда наблюдали в работе [10].

Сопоставляя кривые 4 и 5 рис. 1 с кривыми 1 и 4 рис. 5, можно сделать вывод о том, что за четыре цикла замораживания – нагревания процесс полимеризации прошел на  $\sim 2,5\%$ . Однако химический анализ [11] двойных связей в образцах после циклов замораживания – размораживания показал существенно большую конверсию двойных связей (рис. 6). Так, суммарная конверсия образца с  $\phi_i=0,096$  за пять циклов составила 0,53. Сравнивая кривую 2 с исходной прямой 1, получаем, что за один цикл прирост конверсии составляет 0,08. Последующие четыре цикла также добавляют примерно такую же конверсию за цикл. При увеличении  $\phi_i$  прирост конверсии за один цикл уменьшается, например, при  $\phi_i=0,217$  он составляет 0,04. Так как с ростом  $\phi_i$  количество кристаллизующегося мономера уменьшается, можно заключить, что наибольший вклад в инициирование вносят «замурованные» радикалы. Непротиворечивое объяснение тому факту, что такой большой прирост конверсии не приводит к существенному изменению термограмм, может заключаться в том, что поли-

меризация в основном происходит в тех микрообластях, в которых сосредоточены молекулы мономера, не способные к кристаллизации и плавлению.

Изложенные выше результаты можно интерпретировать следующим образом. Согласно современным представлениям [12], при радикальной полимеризации бифункциональных соединений микротелевые частицы образуются на ранних стадиях процесса при конверсиях, не превышающих 1 %. Дальнейший полимеризационный процесс протекает в различных микрообъемах с различными скоростями, причем в микрогелевых частицах скорость выше, так как обрыв в значительной степени подавлен. Это приводит к тому, что различные микрообъемы полимеризующейся системы имеют различные конверсии, а значит, трехмерная сетка имеет разную плотность сшивания. Низкотемпературные пики кристаллизации (плавления), по скоростям и температурному положению близкие к кристаллизации (плавлению) чистого ДМЭГ, можно связать с кристаллизацией «блочного» мономера, т. е. такого, на кристаллизацию (плавление) которого трехмерная сетка оказывает минимальное воздействие.

Весьма близкой по характеру взаимодействия с трехмерной сеткой к этим молекулам ДМЭГ оказывается та часть молекул мономера, которая успевает закристаллизоваться при закалке. Иными словами, эти молекулы ДМЭГ расположены в микрообластях между микрогелевыми частицами. Высокотемпературная кристаллизация (плавление) обусловлена, вероятно, кристаллизацией (плавлением) молекул мономера, заключенных в микрогелевые частицы. Во время дальнейшей полимеризации происходит как рост микрогелевых частиц, так и сшивание цепей внутри них. Это находит свое отражение и на термограммах разогревания образцов ДМЭГ. До  $\phi_i=0,10$  происходит возрастание количества теплоты высокотемпературной кристаллизации, т. е. количество молекул мономера, заключенных в микрогеле, растет. В этом же диапазоне конверсий быстро уменьшается количество теплоты низкотемпературной кристаллизации, появляется некристаллизующийся (и неплавящийся) мономер, и мало меняется количество кристаллизующегося при закалке мономера.

В области конверсий  $0,18 < \phi_i < 0,22$  происходит, вероятно, смыкание частиц микрогеля с одновременным увеличением плотности сшивания внутри этих частиц до таких величин, что кристаллизация молекул мономера в такой сетке становится невозможной. На этой стадии непрерывной фазой становится трехмерная сетка, в которой распределены микрокапли мономера, также неспособные к кристаллизации из-за малых размеров [6]. Далее процесс полимеризации протекает на границах этих микрокапель, но главным образом путем сшивания по «подвешенным» двойным связям, образованных к этому времени цепей.

Таким образом, изучение фазового состояния системы мономер — трехмерный полимер в ходе полимеризации позволяет не только определить три различных состояния мономера, но и сделать некоторые выводы о механизме полимеризации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Bogdanov B., Mihailov M. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1985. V. 23. № 10. P. 2149.
2. Higuchi A., Iijima T. // Polymer. 1985. V. 26. № 8. P. 1207.
3. Москвина М. А., Волков А. В., Волынский А. Л., Бакеев И. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1731.
4. Arndt K.-F., Zander P. // Plaste und Kautschuk. 1985. В. 32. № 4. S. 155.
5. Lee H. B., Jhon M. S., Andrade J. D. // J. Colloid and Inter. Sci. 1975. V. 51. № 2. P. 225.
6. Икада И., Сузуки М., Ивата Х. // Вода в полимерах/Под ред. Роуленда С. М., 1984. С. 288.
7. Дуфлог В. Р., Файзи Н. Х., Чикин Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2363.
8. Palma G., Busulini L., Lora S. // Europ. Polymer J. 1970. V. 6. № 3. P. 453.
9. Дуфлог В. Р., Чикин Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 946.
10. Уббелоде А. Плавление и кристаллическая структура. М., 1969. С. 45.

11. Селякова В. А., Кашеварова Ю. А. Методы анализа акрилатов и метакрилатов: Практическое руководство. М., 1972. С. 170.
12. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М., 1983.

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

Поступила в редакцию  
7.V.1986

**PHYSICAL STATE OF THE MONOMER — THREE-DIMENSIONAL  
POLYMER SYSTEM IN THE COURSE OF RADICAL POLYMERIZATION**

Duflot V. R., Chikin Yu. A.

**S u m m a r y**

The state of the ethylene glycol dimethacrylate — its three-dimensional polymer system being formed in the course of radical polymerization has been studied by calorimetric method. For various interaction of monomer molecules with a network they can exist in three various states: free «bulk» ethylene glycol dimethacrylate, essentially bound and intermediate one. For conversions above 0.22 all the monomer is in a bound state and is not capable to melting and crystallization. Basing on experimental results the mechanism of polymerization is concluded.