

УДК 541.64:542.952

**ТРЕХМЕРНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИМЕТАКРИЛАТА
ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ПРИСУТСТВИИ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

Больбит Н. М., Дуфлот В. Р., Чикин Ю. А.

Калориметрическим методом изучено влияние растворенного ПММА на кинетику полимеризации при двух способах проведения процесса: инициирование γ -излучением в изотермических условиях и разогревание облученных при 77 К растворов. Уменьшение скорости полимеризации с ростом концентрации ПММА в изотермических условиях объяснено понижением эффективной концентрации мономера в реакционной зоне. При конверсии $\phi \geq 0,40$ наблюдали инверсию кривых «скорость – время». К этому времени из микрогеля происходит вытеснение ПММА по механизму рептаций, а образовавшиеся вакансии заполняются мономером, что вызывает повышение скорости.

В литературе [1–3] имеется достаточное количество данных, согласно которым скорость полимеризации виниловых мономеров увеличивается в присутствии растворенного линейного полимера, а точка гель-эффекта смещается в область меньших конверсий. Общепринято, что это явление обусловлено возрастанием вязкости реакционной системы и уменьшением скорости реакции обрыва. Подобный эффект наблюдали и в случае трехмерной полимеризации олигоэфиракрилатов при введении низкомолекулярного загустителя [4].

Однако при таком специфическом способе, как проведение полимеризации в режиме сканирования температуры, предварительно накопленный в системе трехмерный полимер понижает скорость процесса [5]. Нетривиальность роли растворенного линейного полимера отмечается и при формировании псевдовзаимопроникающих сеток [6]. Настоящая работа посвящена изучению влияния растворенного линейного полимера на кинетику радиационной полимеризации бифункциональных мономеров на примере α , ω -диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ-3).

Объект исследования ТГМ-3 был очищен по методике [7] и представлял собой индивидуальное вещество с измеренным $M=286$ (ГПХ), что равно его теоретическому значению. ПММА марки СОЛ (ПММА-1) подвергали деструкции γ -излучением ^{60}Co дозой 2 МГр с целью снижения ММ. После облучения полимер отжигали в течение 3 ч при 60° и переосаждали ($[\eta]_{M^0}^{25^\circ} = 0,0065 \text{ м}^3/\text{кг}$, $M_n = 1,3 \cdot 10^4$). В работе также использовали ПММА с $[\eta]_{M^0}^{25^\circ} = 0,142 \text{ м}^3/\text{кг}$, $M_n = 9,4 \cdot 10^5$ (ПММА-2). Кинетику γ -инициированной полимеризации растворов ПММА в ТГМ-3 изучали калориметрическим методом [8].

Нетривиальность влияния растворенного ПММА на полимеризацию ТГМ-3 следует из сравнения кривых изменения скорости w от времени t , полученных двумя способами: инициированием γ -излучением в изотермических условиях (рис. 1) и разогреванием предварительно облученных при 77 К композиций (рис. 2). В частности, зависимости максимальной скорости полимеризации от концентрации растворенного ПММА-1 c_0 противоположны. Конверсия Φ_{\max} , при которой достигается максимальное значение w , примерно постоянна и мало зависит от c_0 . Однако при постполимеризации $\Phi_{\max} = 0,10$, а в изотермической полимеризации $\Phi_{\max} = 0,22$, что, по-видимому, связано с различием в скоростях инициирования.

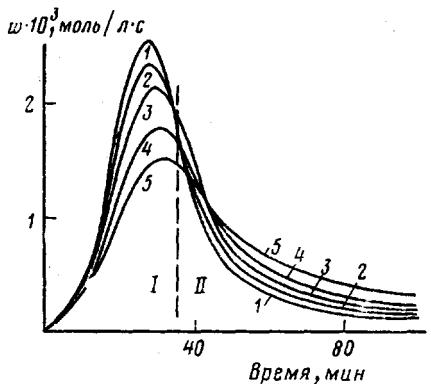


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации ТГМ-3 + ПММА-1 от времени для $c_0=0$ (1); 2,5 (2); 4,8 (3); 10,3 (4) и 19,1 вес.% (5). Интенсивность излучения 0,07 Гр/с, 22°

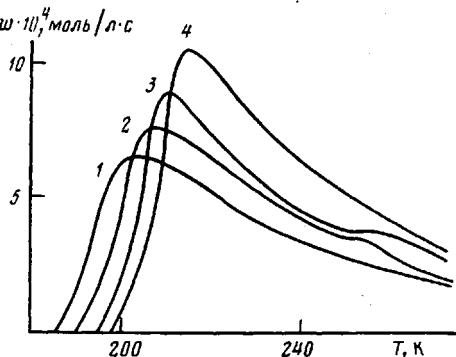


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость скорости постполимеризации от температуры для $c_0=0$ (1); 9,5 (2); 17,0 (3) и 28,0 вес.% (4). Образцы облучены дозой 10 кГр при 77 К

Полимеризация в изотермических условиях. Наблюдаемое уменьшение скорости полимеризации при увеличении c_0 в области I (рис. 1) можно объяснить следующим образом. Согласно современным представлениям при трехмерной радикально-цепной полимеризации в массе точка гелеобразования лежит в области малых конверсий $\sim 0,01\%$ [9, 10]. Повышение густоты сетки в микрообъеме реакционной системы приводит к ее термодинамической нестабильности, следствием чего является образование взаимопроникающих микрообластей чистого мономера и микрообластей с повышенной концентрацией сплошных полимерных цепей (микросинерезис). В последних скорость обрыва макрорадикалов существенно меньше, чем в зонах чистого мономера, так что полимеризация в микрогелевых частицах вносит подавляющий вклад в регистрируемую скорость превращения. Скорость же роста, которая определяется локальной концентрацией мономера в микрогеле, является сложной функцией термодинамического качества мономера и частоты внутри- и межмолекулярного сшивания [11]. Ситуация еще более осложняется при введении цепей линейного полимера, так что эффективная концентрация мономера и скорость полимеризации в микрореакторе будут ниже, чем для системы без полимера. Микросинерезис в тройной системе возможен и для линейного полимера, хотя его подвижность, разумеется, ниже, чем у низкомолекулярного мономера, и зависит от ММ.

Иммобилизованному в микрогеле ПММА требуется конечное время для выхода в мономерную фазу по механизму рептации. Как показал де Жен [12], скейлинговый закон для коэффициента поступательной диффузии одиночной макромолекулы, совершающей рептацию в сетке, имеет вид

$$D_{\text{репт}} = D_1 / N^2,$$

где N — степень полимеризации цепочки, а D_1 — коэффициент диффузии, сравнимый с коэффициентом диффузии мономеров в жидкости, т. е. $D_1 = 10^{-9} - 10^{-10}$ м²/с. В случае ПММА-1 $D_{\text{репт}} = 10^{-13} - 10^{-14}$ м²/с. За время $t^* \approx 10^3$ с макромолекула преодолеет путь $\bar{x} = \sqrt{2} D_{\text{репт}} t^* \approx 3$ мкм. Настоящий расчет приведен для рептации макромолекулы в сухом геле, т. е. для предельно концентрированной системы. В набухшем геле рептационная диффузия ввиду пластифицирующего влияния мономера облегчается. Образовавшиеся за счет выхода полимерных сегментов вакансии в сетке заполняются дифундирующими свободным мономером.

Приведенный механизм хорошо объясняет инверсию кривых $w(t)$ на стадии I, которая наступает при временах $t^* < 40$ мин. В таблице приведе-

ны значения конверсий ϕ в момент времени t^* , соответствующий пересечению кривых $w(t)$ для различных c_0 с кривой для чистой ТГМ-3, а также величины суммы $[\phi(t^*) + c_0]$.

Видно, что с хорошей точностью сумма $[\phi(t^*) + c_0] \approx \text{const}$, кроме кривой, соответствующей наиболее концентрированному раствору. Отсюда следует, что до t^* полимеризация полимер-мономерных систем действительно проходила с меньшей эффективной концентрацией мономера в них, чем для ТГМ-3. Понятно, что замена линейного полимера в микрогеле мономером в определенной степени происходит и на первой стадии, но ее влияние на кинетику становится определяющим после t^* .

Поскольку коэффициент поступательной диффузии макромолекулы в сетке сильно зависит от ММ, представляло интерес изучить кинетические закономерности полимеризации растворов ТГМ-3 с ПММА-2 с существенно большей степенью полимеризации $N \approx 10^4$. При этом $D_{\text{репт}} \approx 10^{-15} - 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$ и характерное время рептации будет намного превышать время опыта. Действительно, как видно из рис. 3, кривая $w(t)$ для образца с ПММА-2 нигде не пересекает кривую без него.

Как известно, объемная доля полимера в растворе пропорциональна его характеристической вязкости $[\eta]$, причем при концентрациях $c_k \geq 1/[\eta]$ раствор полимера представляет собой ансамбль взаимопроникающих клубков. Для ПММА-1 $c_k \approx 15\%$, а для ПММА-2 $c_k \approx 0,7$ вес. %, так что влияние ММ линейного полимера при $c > c_k$ будет нивелироваться. Видимо, поэтому кинетика полимеризации на стадии I для раствора ПММА-1 с $c_0 = 19$ и ПММА-2 с $c_0 = 1,5$ вес. % идентична. Например, отношения $w_{\max}(c_0)/w_{\max}(0)$ для этих составов практически совпадают. Кстати, как видно из таблицы, t^* для наиболее концентрированного раствора этой серии возросло на несколько минут, что привело к заметному отклонению суммы $[\phi(t^*) + c_0]$ от постоянного значения для остальных растворов с $c < c_k$. Различие состоит в том, что контакты между короткими макромолекулами, образующими сетку зацеплений ПММА-1, менее стабильны и становятся возможными рептации индивидуальных цепей ПММА-1 из матричного микрогеля.

Иллюстрацией выхода цепей низкомолекулярного ПММА-1 из микрогеля является поведение системы после прекращения инициирования полимеризации, что при радиационно-химическом способе инициирования достигается достаточно просто. После прекращения инициирования скорость постполимеризации как чистой ТГМ-3, так и системы ТГМ-3+ПММА-2 быстро уменьшается до нуля. Степень конверсии двойных связей за время постэффекта составляет не более 2–3% (рис. 4, a). Постэффект в системе ТГМ-3+ПММА-1 (рис. 4, б) происходит со значительными скоростями, и конверсия составляет $>10\%$ за 30 мин. Так как прекращение инициирования осуществлено за $t < t^*$, в системе во время постэффекта идет вытеснение линейного полимера из микрогеля и подача на его место мономера, что и обеспечивает длительные и значительные постэффекты. Длительность и высокие скорости постэффекта позволяют предположить мономолекулярный обрыв макрорадикалов. Расчет константы скорости обрыва дает величину $k_o = 1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а также с точностью до порядка можно оценить нижний предел константы скорости роста $k_p = 1,3 \times 10^3 \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{с}$. Следует отметить, что константа скорости роста, по нашему мнению, в большей степени характеризует скорость рептации полимера из зоны реакции.

Вытеснение ПММА-1 из сетки приводит к его агрегации в отдельную фазу, расположенную в межглобуллярных областях. Заметим, что образо-

Кинетические характеристики полимеризации системы ТГМ-3 + ПММА-1

| c_0 | Φ_{\max} | $t^*, \text{мин}$ | $\Phi(t^*)$ | $[\Phi(t^*) + c_0]$ | c_0 | Φ_{\max} | $t^*, \text{мин}$ | $\Phi(t^*)$ | $[\Phi(t^*) + c_0]$ |
|-------|---------------|-------------------|-------------|---------------------|-------|---------------|-------------------|-------------|---------------------|
| 0 | 0,25 | 34 | 0,40 | 0,40 | 0,103 | 0,25 | 36 | 0,33 | 0,43 |
| 0,025 | 0,29 | 34 | 0,39 | 0,41 | 0,191 | 0,21 | 38 | 0,31 | 0,50 |
| 0,048 | 0,26 | 34 | 0,36 | 0,41 | | | | | |

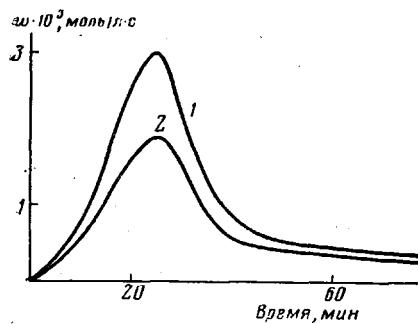


Рис. 3

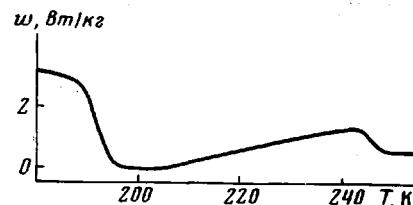


Рис. 5

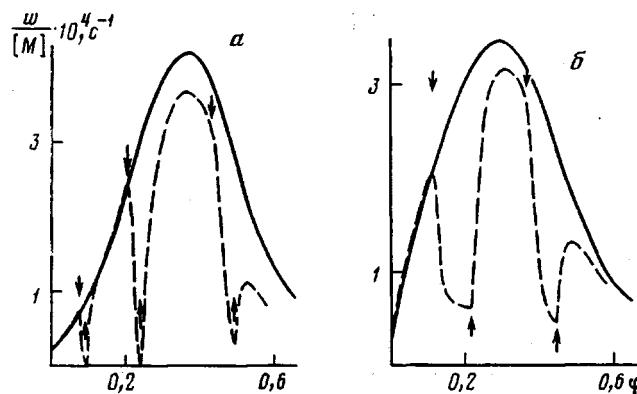


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации ТГМ-3 + ПММА-2 для $c_0=0$ (1) и 1,5 вес.% (2). Интенсивность излучения 0,08 Гр/с, 22°

Рис. 4. Зависимость приведенной скорости полимеризации от конверсии при непрерывном инициировании и постэффекте для систем: ТГМ-3+1,5 вес.% ПММА-2 (а) и ТГМ-3+8,0 вес.% ПММА-1 (б). Стрелки вниз означают прекращение инициирования, вверх – возобновление

Рис. 5. Термограмма размораживания раствора ТГМ-3+16,9 вес.% ПММА-1. Скорость нагревания 0,3 К·мин⁻¹

вание самостоятельной фазы низкомолекулярного ПВА ($M=1,5 \cdot 10^4$) наблюдали в работе [13] динамомеханическим методом при термической полимеризации растворов в ТГМ-3 при концентрациях до 15 вес.%.

Полимеризация при сканировании температуры. Поскольку при сканировании температуры процесс протекает вблизи T_c мономера, ни о каких движениях (рептациях) полимерных цепей, по-видимому, говорить нельзя. При охлаждении растворов различной концентрации происходит распад системы на две фазы: первую, богатую мономером, и вторую, обогащенную ПММА. Это подтверждается наличием двух характерных ступенек расстекловывания на термограммах размораживания необлученных растворов (рис. 5). Здесь рассматривается полимеризация ТГМ-3 только в мономерной фазе (рис. 2). Поскольку в зависимости от исходного содержания полимера в системе мономерная фаза содержит большее количество полимера, понятен сдвиг ее T_c в сторону более высоких температур. Этот сдвиг обусловливает протекание полимеризации в области больших температур, что и приводит к повышению скорости реакции. Кажущаяся энергия активации процесса, рассчитанная до конверсии 20%, дает величину 8,4 кДж/моль.

Полученные закономерности о влиянии концентрации и ММ растворенного линейного полимера, а также температуры на полимеризацию открывают дополнительные возможности управления как кинетикой процесса,

так и свойствами образующихся полимеризатов. В частности, варьируя интенсивность излучения, можно легко добиться различной степени рептации полимерных цепей, что позволит регулировать долю межглобуллярных проходных цепей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974, с. 36.
2. Takacs E., Dobo J. Polymer Bull., 1981, v. 5, № 9, p. 551.
3. Okubo H., Honda S., Yoshii F., Morita Y., Kaetsu J. J. Appl. Polymer Sci., 1978, v. 22, № 1, p. 43.
4. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983, с. 116.
5. Дуфлог В. Р., Чикин Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 5, с. 946.
6. Липатов Ю. С., Григорьева О. П. Докл. АН УССР. Б, 1983, № 11, с. 43.
7. Дуфлог В. Р., Никулова И. Г., Чикин Ю. А., Фомин В. А., Киселев В. Я., Жигиков В. И., Воробьев В. А. А. с. 857107 (СССР).—Опубл. в Б. И. 1984, № 31, с. 111.
8. Дуфлог В. Р., Клиншпонт Э. Р., Чикин Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 4, с. 790.
9. Творогов Н. Н., Королев Г. В. Высокомолек. соед. А, 1964, т. 6, № 5, с. 877.
10. Королев Г. В., Творогов Н. Н. Высокомолек. соед. А, 1964, т. 6, № 6, с. 1006.
11. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры: Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1976.
12. Де Жен П. Идеи склейкинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982, с. 257.
13. Бабаевский П. Г., Бельник А. Р., Чалых А. Е., Степанова М. И. Пласт. массы. 1981, № 3, с. 13.

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

Поступила в редакцию
5.VII.1985

THREE-DIMENSIONAL POLYMERIZATION OF TRIETHYLENE GLYCOL DIMETHACRYLATE IN THE PRESENCE OF POLYMETHYL METHACRYLATE

Bol'bit N. M., Duflot V. R., Chikin Yu. A.

Summary

The effect of dissolved PMMA on kinetics of polymerization has been studied by calorimetric method for two cases of polymerization — with initiation by γ -irradiation in isothermal conditions and with heating of solutions irradiated at 77 K. The decrease of the rate of polymerization in isothermal conditions with increasing of PMMA concentration is explained by a decrease of the effective concentration of a monomer in the reaction zone. After 40% of conversion the inversion of the «rate — time» curves is observed explained by the forcing out of PMMA following the reptation mechanism and filling of formed vacancies with monomer resulting in increase of the rate.