

## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

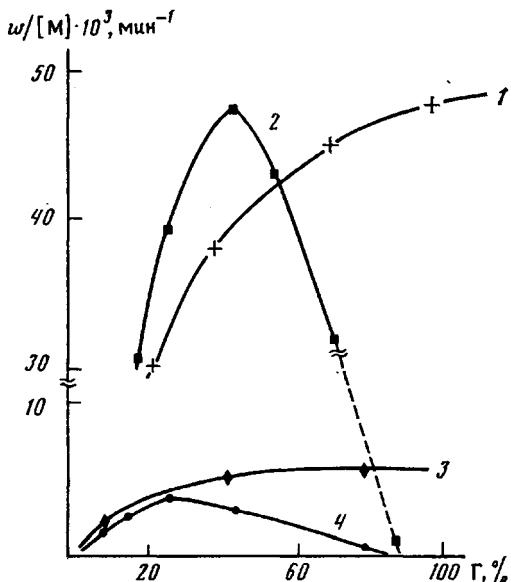
УДК 541(127+64):542.952

РЕГУЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ СТАБИЛИЗИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ

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

Нами на примере полимеризации ОЭА впервые установлена возможность такой трансформации радикально-инициированного процесса полимеризации непредельных мономеров и олигомеров, при которой стадия автоторможения не наступает, а предельная глубина превращения Г достигает 100%. Для этого полимеризацию необходимо проводить в условиях, исключающих соприкосновение и агрегацию растущих полимерных частиц.

Согласно микрогетерогенной модели процесса радикально-инициированной полимеризации ОЭА [1], уже на весьма малых глубинах превращения формируются дискретные полимерные частицы (микрогели, зерна) с густосетчатым ядром и редкосетчатым приповерхностным слоем. Зерна играют роль микрореакторов, в которых полимеризация происходит лишь



Зависимость приведенной скорости полимеризации диметакрилаттриэтиленгликоля от глубины превращения в присутствии 60% ацетонитрила (1, 2) и 70% гептана (3, 4) при 313 К. Инициатор – дициклогексилпероксидикарбонат ( $2,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л). Концентрация стабилизирующей добавки 0,1 (1, 3) и 0 вес. % (2, 4)

в активных приповерхностных слоях с ростом густосетчатых ядер. Пока зерна не достигают размеров, когда их активные зоны перекрываются, происходит увеличение суммарного объема приповерхностных слоев, что воспринимается как автоускорение полимеризации. Когда зерна увеличиваются настолько, что их активные зоны перекрываются с уменьшением суммарного объема приповерхностных слоев, это фиксируется как автоторможение полимеризации.

Следовательно, если создать условия, при которых активные зоны не будут перекрываться, то процесс полимеризации должен развиваться в режиме автоускорения до полного исчерпания олигомера (до  $\Gamma=100\%$ ). Такие условия могут быть реализованы при проведении полимеризации в растворителях с объемной концентрацией большей 36%, что соответствует моментустыковки зерен при наиболее рыхлой упаковке последних [1, с. 115].

Однако оказалось, что и в таких условиях наступает автоторможение полимеризации ОЭА, а  $\Gamma=80-85\%$  (рисунок, кривые 2, 4). В низковязких средах происходит оседание и агрегация полимерных частиц и полимеризация протекает в условиях, подобных блочным, с перекрыванием активных зон и уменьшением их суммарного объема. Только когда в растворы ОЭА были введены стабилизирующие добавки, препятствующие агрегации полимерных частиц, полимеризация развивалась полностью в режиме автоускорения и  $\Gamma=100\%$  (рисунок, кривые 1, 3). Для полярных сред такой добавкой служил коллоксилин, а для неполярных — полизопрен. Полученные результаты являются существенным доказательством адекватности микрогетерогенной модели трехмерной радикально-инициированной полимеризации ОЭА.

Возможность достижения  $\Gamma=100\%$  при полимеризации непредельных олигомеров открывает принципиально новые пути улучшения полезных свойств полимерных тел на их основе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М., 1982. 232 с.

Ярославский политехнический  
институт

Поступило в редакцию  
23.XII.1986