

5. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М., 1971. С. 318.
6. Al-Salah A. H., Frisch K. C., Xiao H. X., McLean J. A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1987. V. 25. № 8. Р. 2127.
7. Watanabe M., Takizawa Y., Shinohara J. // Polymer. 1983. V. 24. № 4. Р. 491.
8. Hu C. B., Ward R. S. // J. Appl. Polymer Sci. 1982. V. 27. Р. 2167.
9. Wang C. B., Cooper S. L. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 5. Р. 775.
10. Липатов Ю. С., Привалко В. П., Керча Ю. Ю., Мюллер Б. Е. // Синтез и физико-химия полимеров. Киев, 1970. № 6. С. 98.
11. Hwang K. K. S., Speckhard T. A., Cooper S. L. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1984. V. 23. № 2. Р. 153.
12. Yang C. Z., Hwang K. K. S., Cooper S. L. // Makromolek. Chem. 1983. B. 184. S. 651.
13. Jérôme K., Horrion J., Fayt K., Teyssié P. H. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 77. Р. 2447.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
12.VII.1988

УДК 541(64+515) : 542.952

О КОРРЕЛЯЦИИ ВЫХОДА ЗОЛЯ И ГЛУБИНЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ

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

Для радикальной полимеризации ОЭА различного строения методом гель-золь анализа по экстракции растворимой части полимера (золя) установлен линейный характер корреляции выхода золя V_s и глубины полимеризации Γ . При этом высказано предположение, что наблюдавшаяся закономерность является общей для любых процессов трехмерной радикально-инициированной полимеризации [1].

Линейность функции $\Gamma = f(V_s)$ означает, что доля слоя с незавершенной структурой полимера на поверхности частиц геля крайне незначительна. Однако из кинетических данных, полученных термометрическим способом при полимеризации ОЭА, этого не следует: в момент массовой стыковки зерен на стадии монолитизации относительная толщина приповерхностного слоя $\Delta r/r$ (r — радиус зерна) лежит в пределах 0,01—0,24 [2].

Для однозначной трактовки топологических особенностей трехмерной радикальной полимеризации в настоящей работе изучен характер выхода золя от глубины превращения на примере полимеризации ОЭА с учетом неоднородности строения полимерных зерен.

Использовали ОЭА диметакрилаттриэтиленгликоль (ТГМ-3) и диметакрилат (бис-триэтиленгликоль)фталат (МГФ-9), очищенные по методике [3]. Инициаторы ДАК и дициклогексилпероксидкарбонат (ЦПК), а также ингибитор бензохинон очищали перекристаллизацией, согласно работе [4]. Глубину полимеризации Γ_t определяли на микрокалориметре ДАК-1,1 и флотационным методом в варианте денситометрического титрования [5]. Экстракцию золя из монолитных образцов полимера проводили ацетоном в аппарате Сокслета при 293 К. Для предотвращения возможной дополимеризации в ходе экстракции (как это наблюдалось в работе [6]) использовали бензохинон.

Типичные закономерности выхода золя от глубины полимеризации олигомеров представлены на рис. 1. Отчетливо видно, что функция V_s от Γ линейна лишь при инициировании полимеризации ДАК, а при использовании ЦПК наблюдается резко выраженное отклонение от линейности, причем оно тем значительнее, чем меньше концентрация ЦПК.

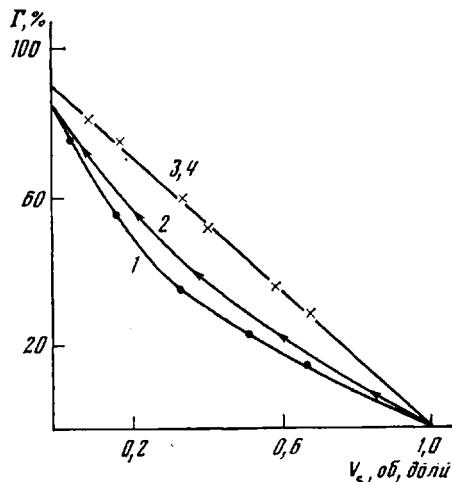


Рис. 1

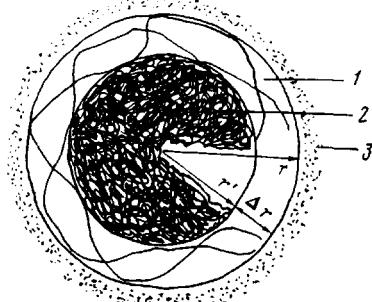


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода золя V_s от глубины полимеризации Γ ТГМ-З: 1 – 0,01% ЦПК, 313 К; 2 – 0,075% ЦПК, 313 К; 3 – 0,025% ДАК, 333 К; 4 – 0,075% ДАК, 333 К

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

С учетом дифференциации материала полимерных зерен на густосетчатые ядра с предельной для данных условий Γ и оболочку (приповерхностный слой), где собственно и локализуется полимеризационный процесс [2, 7] (рис. 2), зависимость $\Gamma=f(V_s)$ дается выражением

$$\Gamma_t = \Gamma_s V_s + [\Gamma_a(1-V_{ob}) + \bar{\Gamma}_{ob} V_{ob}] (1-V_s), \quad (1)$$

где Γ_s , Γ_a , $\bar{\Gamma}_{ob}$ – глубина превращения в золе, ядре и средняя в оболочке (процент прореагировавших метакрильных групп) к моменту времени t , V_s и $(1-V_s)$ – объемные доли золя и геля, V_{ob} – объемная доля оболочек.

Анализ золя, проведенный методами ИК-спектроскопии и озонирования на приборе АДС-4, показал, что на всех стадиях полимеризации он состоит лишь из непрореагированного олигомера ТГМ-З и МГФ-9. Тогда формула (1) трансформируется в выражение

$$\Gamma_t = [\Gamma_a(1-V_{ob}) + \bar{\Gamma}_{ob} V_{ob}] (1-V_s) \quad (2)$$

Средняя глубина полимеризации $\bar{\Gamma}_r$ во всем объеме зерна выразится соотношением

$$\bar{\Gamma}_r = \Gamma_a(1-V_{ob}) + \bar{\Gamma}_{ob} V_{ob} \quad (3)$$

С уменьшением объемной доли оболочек отклонение от линейной зависимости уменьшается и при их вырождении в тонкие приповерхностные слои, когда $V_{ob} \rightarrow 0$, $\bar{\Gamma}_r = \Gamma_a = \text{const}$, а формула (2) аппроксимируется выражением

$$\Gamma_t = \Gamma_a(1-V_s) = \Gamma_a - \Gamma_a V_s, \quad (4)$$

которое соответствует линейной зависимости $\Gamma=f(V_s)$.

Аналогично, если оболочка зерна состоит из полимера с малой глубиной превращения ($\bar{\Gamma}_{ob} \rightarrow 0$), то $\bar{\Gamma}_r = \Gamma_a(1-V_s)$ и зависимость $\Gamma=f(V_s)$ имеет линейный характер и описывается выражением (4), даже если оболочки не вырождаются в тонкие приповерхностные слои. И наконец, еще в одном случае экспериментально установленной зависимости $\Gamma=f(V_s)$ будет соответствовать выражение (4): если изменение отношения $\bar{\Gamma}_{ob} V_{ob} / \bar{\Gamma}_r = \alpha$ по абсолютной величине ниже точности метода гель–золь

**Значения $\Delta r/r$, V_{ob} , Γ_a , $\bar{\Gamma}_{ob}$, $\bar{\Gamma}_r$, α при полимеризации ТГМ-3 и МГФ-9
на стадии массового соприкосновения полимерных зерен**

Олигомер	Инициатор, вес.%	Темпера-тура, К	$\Delta r/r$	V_{ob}	Γ_a , %	$\bar{\Gamma}_{ob}$, %	$\bar{\Gamma}_r$, %	α
ТГМ-3	0,01 ЦПК	313	0,24	0,57	80	37	56	0,38
	0,075 ЦПК	313	0,13	0,34	80	37	58	0,22
	0,025 ДАК	333	0,10	0,27	90	48	79	0,16
	0,075 ДАК	333	0,06	0,17	90	50	87	0,10
МГФ-9	0,01 ЦПК	313	0,16	0,41	90	22	62	0,15
	0,075 ДАК	333	0,03	0,09	95	55	92	0,05

анализа. Произведение $\bar{\Gamma}_{ob} V_{ob}$ характеризует незавершенность сетчатой структуры полимерных зерен.

Величины V_{ob} можно оценить по экспериментально определяемым значениям $\Delta r/r$ с учетом того, что если зерна сферические, то

$$V_{ob} = 1 - (1 - \Delta r/r)^3 \quad (5)$$

Разлагая выражение (5) в ряд и ограничившись первыми двумя членами ряда, получим

$$V_{ob} = 3\Delta r/r - 3(\Delta r/r)^2 \quad (6)$$

Из формулы (2) выражение для $\bar{\Gamma}_{ob}$ будет иметь вид

$$\bar{\Gamma}_{ob} = \frac{\Gamma_t - \Gamma_a(1 - V_s)(1 - V_{ob})}{V_{ob}(1 - V_s)} \quad (7)$$

Экспериментально определенные значения $\Delta r/r$, Γ_a и рассчитанные величины V_{ob} , $\bar{\Gamma}_{ob}$, $\bar{\Gamma}_r$, α в полимеризации ТГМ-3 и МГФ-9 представлены в таблице.

Протекание полимеризации, когда $V_{ob} \rightarrow 0$ или $\bar{\Gamma}_{ob} \rightarrow 0$, экспериментально установить не удалось. Если полимеризацию ТГМ-3 и МГФ-9 инициируют ДАК, то α вдвое меньше, чем при инициировании ЦПК, причем абсолютное значение α зависит при прочих равных условиях от типа ОЭА. Последнее, очевидно, обусловлено различной гибкостью формирующихся полимерных цепей [2]. Метод гель-золь анализа не фиксирует изменение размеров оболочек зерен в полимеризации ТГМ-3, инициированной ДАК, при $\alpha < 0,15$, хотя такое и происходит. Как установлено термометрическим методом, в указанном диапазоне концентраций ДАК, величина $\Delta r/r$ изменяется в пределах 0,06–0,10 (таблица).

Таким образом, линейный характер зависимости V_s от Γ в радикальной полимеризации не является общей закономерностью. В частном случае при инициировании ДАК, функция $\Gamma = f(V_s)$ линейна, однако и тогда процесс полимеризации протекает в объеме оболочек с незавершенной сетчатой структурой, а не в тонких приповерхностных слоях полимерных ядер этих зерен.

ЛИТЕРАТУРА

- Березин М. П., Лагунов В. М., Бакова Г. М., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 2. С. 422.
- Васильев Д. К., Голиков И. В., Могилевич М. М., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2570.
- Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полисфирокрилаты. М., 1967. С. 372.
- Разуваев Г. А., Терман Л. М. // Журн. общ. химии. 1960. Т. 30. № 7. С. 2387.
- Houwen-Weyl T. Die Methoden der Organischen Chemie. 1955. В. 3. С. 188.
- Дуфлот В. Р., Кузнецова Л. И., Чикин Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 3. С. 161.
- Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М., 1983. С. 232.