

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2003, том 45, № 12, с. 1973–1981

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:542.952:547.39

СПОНТАННАЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ω -ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2-ГИДРОКСИЭТИЛАКРИЛАТА¹

© 2003 г. Б. А. Розенберг, Э. А. Джавадян, С. В. Кузина, А. И. Михайлов

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл.

Поступила в редакцию 26.03.2003 г.

Принята в печать 30.07.2003 г.

Впервые обнаружено явление спонтанной ω -полимеризации 2-гидроксиэтилакрилата, протекающая при комнатной и более низких температурах. Выдвинута гипотеза о механохимическом происхождении первичных свободных радикалов в результате многократных актов замораживания и размораживания мономера в ходе его дегазации в вакууме. Процесс ω -полимеризации протекает в три стадии: “созревания”, при которой отсутствуют какие-либо проявления полимеризации, стадии образования отдельных, локализованных в пространстве зародышей в виде непрозрачных белого цвета включений, и стадии быстрой полимеризации мономера, сопровождающейся большим увеличением объема системы. Показано, что ω -полимеризация может протекать в присутствии ингибитора радикальной полимеризации – нитроксильного радикала. Методом ЭПР изучена кинетика расходования нитроксильного радикала и оценена скорость генерирования свободных радикалов при спонтанной ω -полимеризации.

ВВЕДЕНИЕ

Радикальная полимеризация многих виниловых и дивиниловых мономеров или их смесей в блоке или в растворе, инициируемая вещественными инициаторами, фотохимически, термически или любым иным способом, может переходить в режим ω -полимеризации, когда в исходной гомогенной реакционной системе случайным образом возникают микрогетерогенные зародыши, которые затем продолжают развиваться в автускоренном режиме [1–4]. В конечном счете образуется высокопористый, не растворимый в органических растворителях сшитый полимер. Затравка ω -полимера, будучи помещенной в

свежую порцию мономера, индуцирует ω -полимеризацию не только своего собственного, но и любого другого мономера, способного полимеризоваться по радикальному механизму, и даже таких мономеров, полимеризация которых никогда не сопровождается переходом в режим ω -полимеризации. Основные черты механизма ω -полимеризации были предложены Праведниковым и Медведевым [5, 6]. Они первыми выдвинули идею об определяющей роли гелеобразных микрогетерогенных частиц, образующихся в ходе радикальной полимеризации виниловых мономеров из-за протекания реакций передачи цепи на полимер и последующей рекомбинации макрорадикалов или при наличии в реакционной системе сшивающих агентов, содержащих две или более двойных связей.

Из-за локального повышения вязкости в микрогеле резко падает скорость обрыва растущих цепей и повышается локальная концентрация

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-97007а) и Международного научно-технического фонда (проект 1918).

E-mail: rozen@icp.ac.ru (Розенберг Борис Александрович).

свободных радикалов, что, естественно, вызывает увеличение скорости полимеризации мономера, диффундирующего из объема внутрь микрогеля. Накопление мономера в объеме микрогеля ведет к росту осмотического давления и, в конечном счете, при определенной его величине к механическим разрывам цепей сетки и образованию двух новых свободных радикалов при каждом разрыве цепи. Подобный сценарий развития ω -полимеризации получил убедительные доказательства в опытах самих авторов по полимеризации мономера, индуцированной радиоактивно меченным (C^{14}) зародышем ω -полимера [5], в обнаружении фотоэластического эффекта [7], в прямом доказательстве методом ЭПР механохимического образования свободных радикалов в ходе ω -полимеризации бутилметакрилата, индуцированной затравкой готового ω -полимера [3]. Возможность механохимического инициирования ω -полимеризации была продемонстрирована изящными опытами по инициированию ω -полимеризации мономеров при внесении в них стеклообразного полимера со свежим надрезом [8].

Кабанов с сотрудниками [3] предложили квалифицировать ω -полимеризацию как своеобразный цепной процесс с вырожденным разветвлением кинетических цепей, в котором разветвление цепей происходит благодаря разрывам напряженных участков набухшей полимерной сетки под действием осмотического давления диффундирующего в нее из объема мономера. В этой же работе впервые был сделан ряд важных выводов о влиянии условий полимеризации на возможность перехода обычной радикальной трехмерной полимеризации в режим ω -полимеризации.

Таким образом, механизм ω -полимеризации, предложенный в работах [5, 6], получил многочисленные экспериментальные доказательства и в настоящее время считается общепринятым.

В предыдущей работе [4] нами были изложены некоторые результаты по изучению кинетики и механизма термически индуцированной радикальной полимеризации 2-гидроксиэтил-акрилата (ГЭА), который благодаря наличию в своем составе гидроксиэтильной группы, способен в ходе радикальной полимеризации генерировать разветвленные и сшитые макромолекулы и легко переходить в режим ω -полимеризации [4].

В ходе этой работы совершенно неожиданно было обнаружено, что после дегазации ГЭА путем многократного повторения циклов "замораживание–вакуумирование–размораживание" наблюдается спонтанная и очень быстрая (в течение нескольких десятков минут) полимеризация мономера при комнатной температуре в отсутствие какого-либо специально введенного инициатора радикальной полимеризации. Как и при повышенных температурах, образуется сшитый высокопористый ω -полимер, объем которого до ~10 раз превышает объем исходного мономера. В настоящей статье на примере полимеризации ГЭА изложены результаты исследования неизвестного ранее явления спонтанной "низкотемпературной" ω -полимеризации виниловых мономеров. В работе описаны некоторые феноменологические наблюдения процесса полимеризации, рассмотрены особенности кинетики реакции, в том числе влияние на полимеризацию добавок ингибиторов, и сделана попытка ответить на вопрос о механизме инициирования при спонтанной "низкотемпературной" ω -полимеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ГЭА производства фирмы "Air Products and Chemicals, Inc.", $T_{\text{пп}} = 90\text{--}92^\circ\text{C}$ при 1600 Па. Нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-1-оксид (ТЕМПО) с $T_{\text{пп}} = 33^\circ\text{C}$ применяли без дополнительной очистки.

Кинетические исследования осуществляли с помощью изотермической калориметрии на приборе ДАК-1-1 при 30°C . В расчетах использовали величину энталпии полимеризации ГЭА, равную -75 кДж/моль . Кинетические измерения проводили в запаянных ампулах с удалением воздуха, растворенного в навеске исследуемого вещества. Полное удаление кислорода из реакционной системы достигалось многократным повторением циклов замораживания ампулы с реакционной системой в жидким азоте, ее вакуумирования и размораживания.

Визуальные изменения, происходящие в реакционной системе в ходе ω -полимеризации, фиксировали видеокамерой, соединенной с микроскопом и записывали в виде цифрового файла на компьютере.

Расходование ТЕМПО наблюдали с помощью ЭПР-спектрометра. Тонкостенную ампулу с внешним диаметром 5 мм заполняли ГЭА, содержащим ТЕМПО. Ампулу присоединяли к вакуумной установке и дегазировали с помощью циклов замораживания–размораживания до полного удаления воздуха. Затем ампулу запаивали и ЭПР спектры регистрировали на радиоспектрометре ЭПР-21 при мощности СВЧ- поля $\sim 10^{-4}$ Вт и 77 К. Концентрацию свободных радикалов определяли стандартным методом по спектрам ЭПР, используя в качестве эталона образец стабильного радикала с известным числом спинов. Абсолютная ошибка измерений, включая регистрацию и двойное интегрирование спектров, составляла $\pm 15\%$.

Радиолиз полимеров проводили на γ -установке “Гамма-ток 100” (источник излучения – изотоп ^{60}Co , мощность дозы 0.3 Мрад/ч) при 77 К в вакууме. Для разогрева облученных образцов выше 77 К использовали термостат, охлаждаемый парами жидкого азота до заданной температуры.

Температуру стеклования полимеров измеряли методами ДСК на приборе DSC 822e фирмы “Mettler-Toledo” и термомеханического анализа на приборе УИП-70М при нагрузке 2 кг/см². Для определения температур стеклования полимеров использовали также кинетический метод, который позволяет по температурной зависимости концентрации радикалов (генерированных радиолизом при 77 К) измерять температуру стеклования полимера, вблизи которой начинается интенсивная рекомбинация радикалов R[•]. Радиационный выход радикалов при низкотемпературном (77 К) радиолизе составил $G_R = 1.9 \pm 0.1$ 1/100 эВ. После облучения в вакууме образцы разогревали до полной гибели радикалов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс полимеризации можно условно разделить на три стадии: стадия “созревания”, при которой образуются метастабильные частицы микрогеля, стадия образования отдельных, локализованных в пространстве стабильных зародышей в виде непрозрачных белого цвета включений, и стадия быстрой полимеризации мономера, сопровождающаяся большим увеличением объема системы. На первой стадии какие-либо проявления полимеризации отсутствуют. Появление стабильных, способных к дальнейшему росту зародышей

фиксируется как визуально, так и калориметрически.

Полимеризация протекает в пространстве крайне неоднородно: вначале процесс случайным образом локализуется на стенках или в объеме, что хорошо видно по появлению отдельных белых непрозрачных зародышей, которые постепенно увеличиваются в размере, смыкаются друг с другом, и в конечном счете, полимеризация охватывает весь объем мономера. В заключительной стадии скорость полимеризации становится столь большой, что реакционная система в течение нескольких десятков минут сильно увеличивается в объеме и превращается в белую непрозрачную высокопористую массу. Все указанные выше этапы ω -полимеризации хорошо видны визуально и могут быть легко зафиксированы видеокамерой, соединенной с микроскопом. Результаты одного из подобных опытов представлены в виде отдельных фотографий в различные моменты полимеризации (рис. 1).

В отличие от линейного поли-2-гидроксиэтилакрилата (ПГЭА), полученного полимеризацией под действием инициаторов радикальной полимеризации, образующийся полимер не растворим в воде, этаноле, хлороформе и других органических растворителях, в том числе и в ДМФА, что, несомненно, указывает на образование сшитого полимера. Термомеханическая кривая также четко свидетельствует о сшитом характере образовавшегося эластомера (рис. 2). Температура стеклования ω -полимера, измеренная методом ДСК, равна -5°C , тогда как температура стеклования линейного ПГЭА, полученного радикальной полимеризацией ГЭА под действием пероксида бензоила, составляет -16°C . Практически такая же разница в температурах стеклования линейного и ω -полимера наблюдается при измерении кинетики рекомбинации радикалов при низкотемпературном радиолизе изучаемых полимеров и последующем нагревании образцов до появления в них развитой молекулярной подвижности (рис. 3).

Методом ЭПР не удается зафиксировать растущие радикалы, замороженные в ω -полимере (чувствительность прибора $< 10^{14}$ спинов/г), что, очевидно, связано с низкой плотностью образовавшейся сетки и еще достаточно высокой скоростью рекомбинации радикалов в этой среде. Тем не менее затравка ω -полимера приводит к быст-

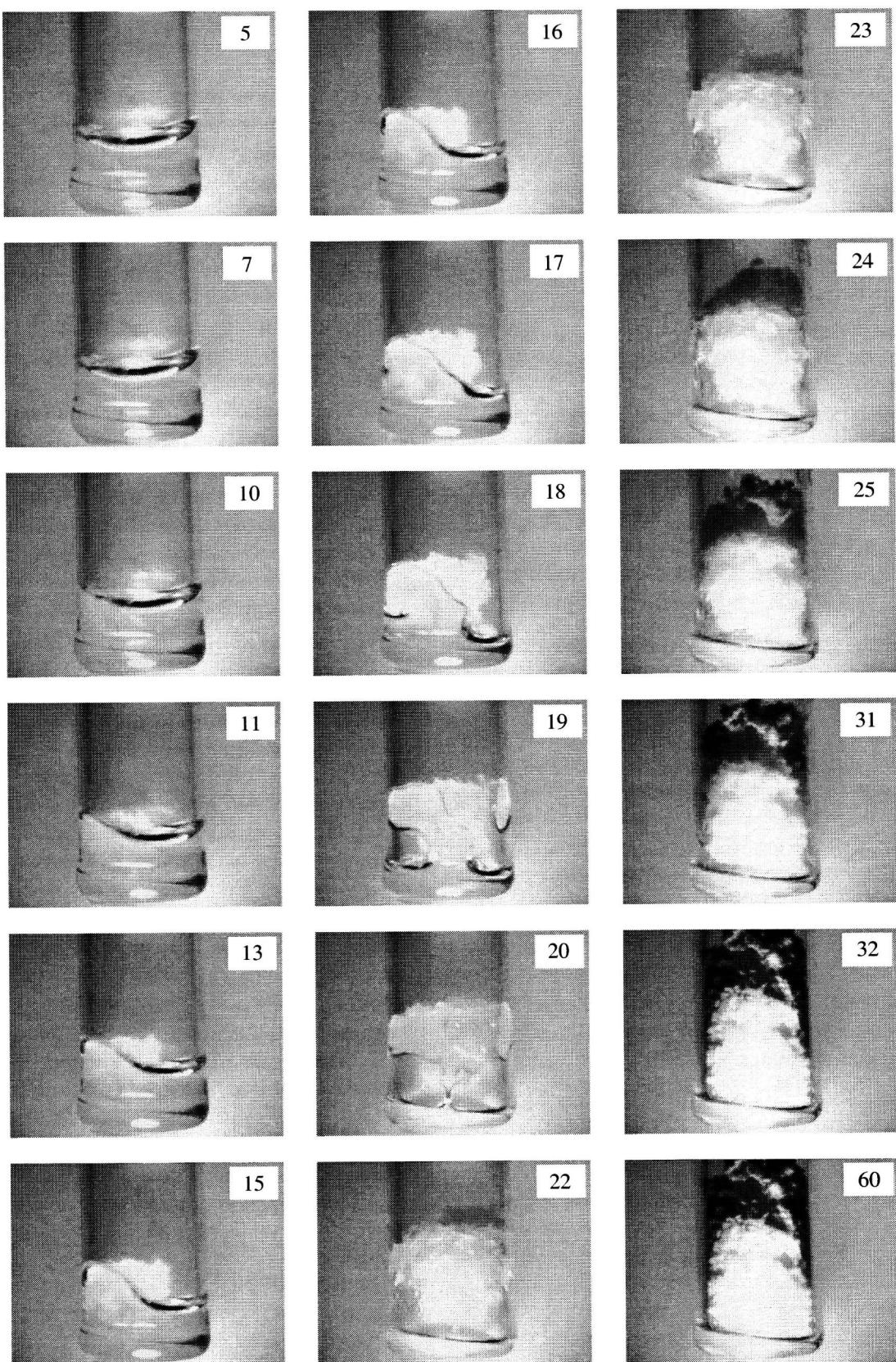
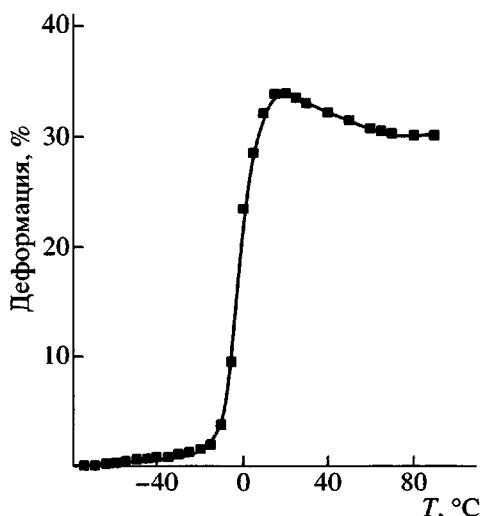


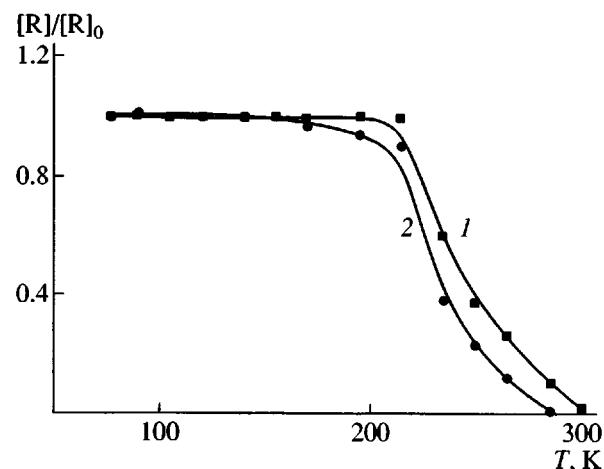
Рис. 1. Кинетика ω -полимеризации ГЭА при комнатной температуре. Цифры на рисунках обозначают время в минутах от момента появления в реакционной системе первых зародышей.

Рис. 2. Термомеханическая кривая ω -ПГЭА.

рому развитию полимеризации ГЭА после набухания ω -полимера в мономере (рис. 4, кривая 1). Это свидетельствует, что в образовавшемся сшитом полимере содержатся свободные радикалы, хотя их и не удается зафиксировать методом ЭПР. Этот факт означает, что в сшитом каучукообразном ω -полимере при наличии хорошо развитой сегментальной подвижности цепей некоторая часть свободных радикалов из-за топологических затруднений не погибает и остается "живой".

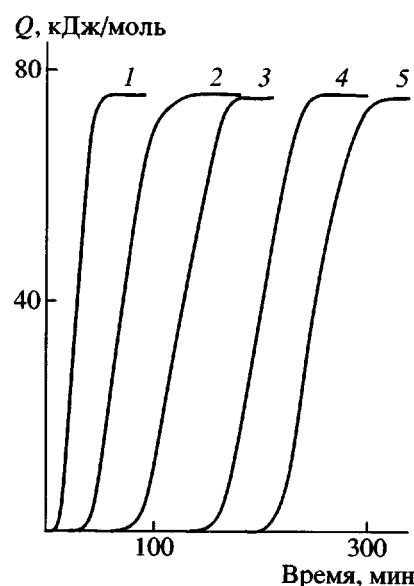
Факт высокой устойчивости радикалов, замороженных в стеклообразном полимере, хорошо известен [8, 9]. Напротив, обычно считают, что в каучукообразном состоянии молекулярной подвижности вполне достаточно для осуществления рекомбинации растущих радикалов. Однако в ряде работ [3, 10] отмечается, что образующиеся при ω -полимеризации радикалы весьма устойчивы и в каучукообразном состоянии. Так, Miller с сотрудниками [10], используя метод ЭПР, показали, что свежеприготовленный ω -полимер ПБ содержит свободные радикалы. Концентрация радикалов значительно падает при нагревании ω -полимера в вакууме или экспозиции его на воздухе.

Об исключительно высокой устойчивости свободных радикалов в ω -полимере в каучукообразном состоянии свидетельствуют данные работы [3], в которой обнаружено, что зародыш ω -полимера, предварительно отмытый от остаточного инициатора большим количеством ацетона и отожженный при 120°C в течение 5 ч в инертной ат-

Рис. 3. Кинетика расходования свободных радикалов в радиолизованных образцах ω - (1) и линейного ПГЭА (2) при нагревании.

мосфере, вызывает ω -полимеризацию свежей порции бутилметакрилата при 10°C. Этот факт указывает на то, что встреча двух радикалов, принадлежащих полимерной сетке, сильно затруднена и(или) вовсе невозможна из-за топологических ограничений.

Совершенно удивительным оказался тот факт, что спонтанная низкотемпературная ω -полимеризация протекает и в присутствии нитроксиль-

Рис. 4. Кинетика ω -полимеризации ГЭА при комнатной температуре при внесении затравки ω -полимера (1), в отсутствие затравки (2) и при наличии добавок ТЕМПО 1×10^{-5} (3), 1×10^{-4} (4) и 1×10^{-3} моль/л (5).

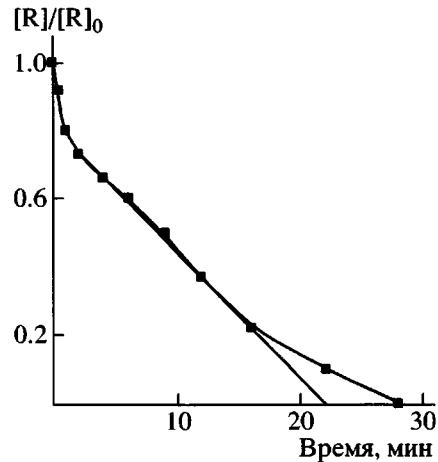


Рис. 5. Кинетика расходования нитроксильного радикала в процессе ω -полимеризации ГЭА при 12°C.

ного радикала (рис. 4). Кинетика расходования нитроксильного радикала ($[R^{\cdot}]_0 = 1.57 \times 10^{-6}$ моль/л) в ГЭА приведена на рис. 5. Частицы полимера в жидким образце заметны визуально уже через 4 ч выдерживания при 12°C, тогда как период полу-превращения нитроксильного радикала $t_{1/2} = \sim 9$ ч. Кинетика расходования нитроксильного радикала в интервале времен 1–20 ч подчиняется уравнению нулевого порядка, т.е. генерация радикалов ГЭА протекает с постоянной скоростью, которую можно оценить по тангенсу угла наклона прямой. Найденное значение скорости инициирования $w_i = 1.7 \times 10^{-8}$ моль/л с.

Отсутствие линейности на начальной стадии опыта, вероятно, связано с высокой скоростью взаимодействия диффундирующих молекул ТЕМПО внутрь частиц микрогеля, размер которых на этой стадии меньше длины волн света. Нелинейность на конечном участке кинетической кривой связана с понижением скорости диффузии ингибитора внутрь растущих частиц из-за низкой его концентрации в объеме.

Сам факт протекания ω -полимеризации в присутствии ингибитора может быть понят, если учесть, что при фазовом разделении, сопровождающем процесс ω -полимеризации, ингибитор, как и другие компоненты системы, также распределяется по двум фазам: объемной "материнской" фазе и новой дисперсной фазе микрогеля. Поскольку в фазе микрогеля ингибитор расходуется при взаимодействии с генерируемыми за-

счет механохимического процесса радикалами, он должен для восстановления нарушенного фазового равновесия непрерывно поступать из "материнской" фазы. С другой стороны, в микрогеле расходуется и мономер, и он также должен непрерывно диффундировать в растущую частицу. Конкуренция скоростей поступления мономера и ингибитора в растущую частицу будет определять скорость ее роста. При этом возможны два крайних случая. Очевидно, что полное прекращение развития частицы наступит, если скорость диффузии ингибитора в дисперсную фазу будет выше скорости генерации радикалов. Если же скорость диффузии ингибитора в растущую частицу невелика по сравнению со скоростью генерации радикалов в ней, то процесс ω -полимеризации будет продолжаться с более низкой скоростью, так как будет снижаться квазистационарная концентрация радикалов в дисперсной растущей фазе за счет реакции с ингибитором. Таким образом, во втором случае сильный ингибитор, медленно поступающий из "материнской" фазы и расходуемый только в дисперсной растущей фазе, кинетически должен проявлять себя как слабый ингибитор (замедлитель). В рассматриваемом случае имеет место второй сценарий, поскольку растворимость и коэффициент диффузии пространственно затрудненного нитроксильного радикала в образующемся ω -полимере гораздо ниже, чем собственного мономера.

В одном из опытов с ингибирированной спонтанной ω -полимеризацией при конверсии 54% фильтрацией разделены дисперсная и "материнская" фазы и методом ЭПР в каждой из фаз измерена концентрация нитроксильного радикала. В извлеченном из "маточного" раствора ω -полимере нитроксильный радикал обнаружен не был. По разности концентраций нитроксильного радикала в исходном и в маточном растворе рассчитано количество ТЕМПО, равное 3.4×10^{16} г⁻¹ (84%), которое прореагировало с радикалами, возникшими к данной конверсии в ω -полимере. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что нитроксильные радикалы эффективно диффундируют в полимер, а их расход соответствует концентрации активных центров, образующихся при разрыве химических связей во время спонтанной ω -полимеризации.

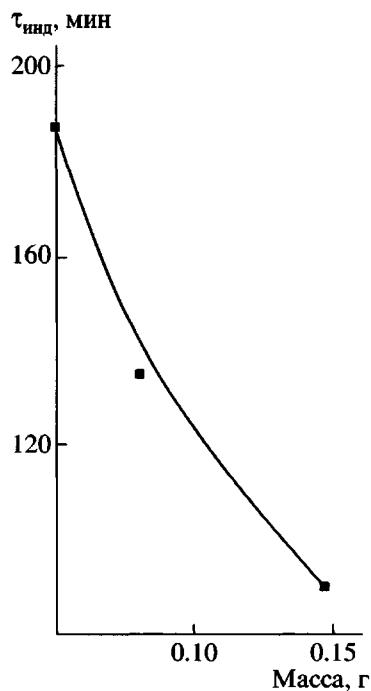


Рис. 6. Зависимость индукционного периода ω -полимеризации ГЭА при комнатной температуре от массы мономера.

Кинетика ω -полимеризации

Стадии “созревания” и образования зародышей. Обнаружено, что время ожидания первых зародышей, фиксируемое визуально и по началу тепловыделения в реакционной системе, заметно уменьшается с ростом массы образца (рис. 6), т.е. наблюдается явно выраженный масштабный эффект массы реакционной системы. Этот факт хорошо согласуется с механизмом ω -полимеризации, предложенным в работах [5, 6], и свидетельствует о статистическом характере зарождения центров ω -полимеризации в зонах естественных флуктуаций плотности полимера в реакционной системе. Возникшая метастабильная частица полимера за счет реакций, приводящих к сшиванию, с некоторой вероятностью может превратиться в устойчивую частицу микрогеля. Как показано нами ранее [4], при полимеризации ГЭА создаются благоприятные условия для протекания ω -полимеризации, поскольку полимеризация сопровождается интенсивными реакциями передачи цепи на полимер и мономер, приводящими к сшиванию образующихся полимерных цепей.

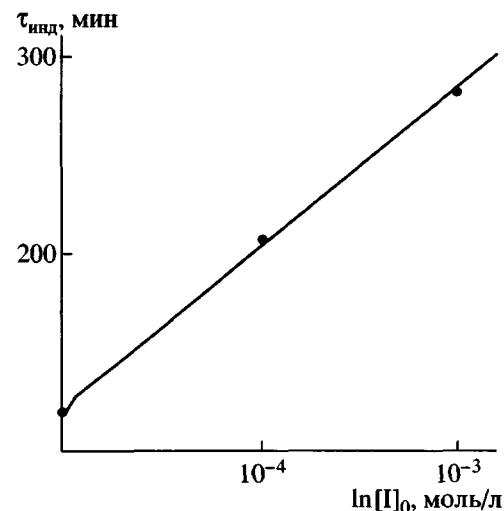


Рис. 7. Зависимость индукционного периода ω -полимеризации ГЭА при комнатной температуре от концентрации ТЕМПО.

Время от последнего размораживания реакционной системы до возникновения устойчивых частиц микрогеля соответствует стадии “созревания”. Скорость полимеризации на этой стадии реакции очень низка и не может быть зафиксирована используемым нами методом изотермической калориметрии. Не удается также зафиксировать и какое-либо тепловыделение до появления визуально видимых зародышей, однако время, необходимое для “созревания” реакционной системы и образования зародышей, может быть зафиксировано этими методами.

При наличии добавки ингибитора время начала полимеризации, фиксируемое по моменту тепловыделения, увеличивается по сравнению со временем зародышобразования в реакционной системе одинаковой массы. Это дополнительное время (индукционный период) растет с повышением концентрации ингибитора (рис. 4). Следует заметить, однако, что указанная зависимость несет не линейный, а логарифмический характер (рис. 7), т.е. она значительно более слабая, чем при обычной радикальной полимеризации [11]. Это наблюдение хорошо согласуется с предложенным выше механизмом действия стабильного нитроксильного радикала на процесс ω -полимеризации.

Стадия быстрой полимеризации. Количество локализованных в пространстве реакционной си-

стемы зародышей растет со временем полимеризации, равно как и скорость полимеризации мономера внутри зародышей. Это приводит к тому, что полимеризация охватывает весь объем реакционной системы, что на кинетической кривой отражается резким ускорением процесса (рис. 4). Данная стадия ω -полимеризации протекает очень быстро (в течение нескольких десятков минут) и сопровождается резким ростом вязкости и примерно 6–10-кратным увеличением объема реакционной массы. В конечном счете реакционная масса застывает в виде пористого белого непрозрачного продукта.

Образование пористого непрозрачного полимера является наиболее характерным, визуально проявляемым признаком ω -полимеризации. Такое явление связано с образованием новых поверхностей раздела при механохимическом разрушении растущих полимерных частиц из-за внутренних напряжений в образующемся полимере. Оно играет определяющую роль в наблюдаемом резком увеличении объема полимеризующейся системы и в автоускорении процесса ω -полимеризации на этой стадии. Образование новых поверхностей раздела не только увеличивает количество свободных радикалов в системе, но и делает образующиеся макрорадикалы доступными для молекул мономера, находящихся внутри растущей частицы и в исходной непрерывной “материнской” фазе. Иными словами разрушение образующихся при ω -полимеризации частиц является своеобразным механизмом перемешивания компонентов в гетерофазной полимерной системе.

Механизм инициирования. Обычно при ω -полимеризации имеется какой-либо источник инициирования, однако в рассматриваемом случае он отсутствует, и реакция развивается спонтанно при сравнительно низких температурах, когда термическое инициирование невозможно. При этом возникает принципиально важный вопрос: как генерируются первичные свободные радикалы при низкой температуре.

Отсутствие радиационного фона в лаборатории заставляет отвергнуть гипотезу о радиационном инициировании. Должна быть отвергнута и гипотеза о фотоинициировании, поскольку мономер, освобожденный от следов кислорода продувкой аргоном, остается стабильным при длительном выдерживании на свету при комнатной тем-

пературе. Дегазация же мономера в вакууме путем повторения циклов замораживание–размораживание приводит к его ω -полимеризации. Тот факт, что полимеризация ГЭА начинается тем быстрее, чем больше сделано циклов замораживания–размораживания в процессе дегазации мономера, заставляет выдвинуть гипотезу о механохимическом происхождении первичных свободных радикалов при температурных скачках в стеклообразном мономере при его замораживании и размораживании.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе впервые на примере ГЭА обнаружена спонтанная ω -полимеризация виниловых мономеров, протекающая при комнатной и более низких температурах за счет, по-видимому, механохимического генерирования первичных свободных радикалов в результате многократных актов замораживания и размораживания мономера при его дегазации в вакууме. Процесс ω -полимеризации протекает в три стадии: стадии “созревания”, при которой образуются метастабильные частицы микрогеля, стадии образования отдельных, локализованных в пространстве стабильных зародышей в виде непрозрачных белого цвета включений, и стадии быстрой полимеризации мономера, сопровождающейся большим увеличением объема системы. На стадии “созревания” какие-либо проявления полимеризации отсутствуют. Появление стабильных, способных к дальнейшему росту зародышей, фиксируется как визуально, так и калориметрически. Обнаружено, что время ожидания до появления первых зародышей зависит от массы реакционной системы.

Показано, что ω -полимеризация может протекать в присутствии ингибитора радикальной полимеризации – нитроксильного радикала. В этом случае он проявляет себя не как сильный, а как слабый ингибитор (замедлитель).

С использованием метода ЭПР по кинетике расходования нитроксильного радикала оценена скорость генерирования свободных радикалов при спонтанной ω -полимеризации ГЭА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации, М.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 173.
2. Breitenbach J.W. // Adv. Macromol. Chem. 1968. V. 1. P. 139.
3. Кабанов В.А., Лачинов М.Б., Махаева Е.Е., Стадубцев С.Г., Голубев В.Б. // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 11. С. 1512.
4. Розенберг Б.А., Джавадян Э.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 12. С. 1982.
5. Праведников А.Н., Медведев С.С. // Докл. АН СССР. 1955. Т. 103. № 3. С. 461.
6. Праведников А.Н., Медведев С.С. // Докл. АН СССР. 1956. Т. 109. № 4. С. 579.
7. Breitenbach J.W., Dworak H. // J. Polym. Sci. 1966. V. 4. P. 1328.
8. Breitenbach J.W., Burgmann H. // Makromol. Chem. 1966. B. 90. S. 298.
9. Бреслер С.Е., Ерусалимский Б.Л. // Физика и химия макромолекул. М.; Л.: Наука, 1965.
10. Miller G.H., Chock D.P., Pritchard G.O. // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. P. 3353.
11. Берлин Ал.Ал., Вольфсон С.А. // Кинетический метод в синтезе полимеров. М.: Химия, 1973.

**Spontaneous Low-Temperature ω -Polymerization
of 2-Hydroxyethyl Acrylate**

B. A. Rozenberg, E. A. Dzhavadyan, S. V. Kuzina, and A. I. Mikhailov

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—The spontaneous ω -polymerization of 2-hydroxyethyl acrylate proceeding at room and lower temperatures was observed for the first time. A hypothesis concerning the mechanochemical origin of primary free radicals was proposed. These radicals result from multiple freeze–pump–thaw cycles during vacuum degassing of the monomer. The ω -polymerization includes three stages: maturing during which signs of polymerization are absent, formation of separate nuclei as nontransparent white inclusions localized in the bulk, and rapid polymerization of the monomer, accompanied by a significant increase in the reaction volume. It was shown that ω -polymerization can occur in the presence of a nitroxyl radical, an inhibitor of free-radical polymerization. ESR spectroscopy was applied to study the kinetics of consumption of nitroxyl radicals and to estimate the rate of generation of free radicals in spontaneous ω -polymerization.