

УДК 541.127

Андрій КИЦЯ, Лілія БАЗИЛЯК, Юрій МЕДВЕДЕВСЬКИХ, Олександр ГОЛДАК

ОБРИВ ТА ПЕРЕДАЧА ЛАНЦЮГА В ПОЛІМЕРНИХ МАТРИЦЯХ НА ОСНОВІ ГІДРОКСІЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ

*Відділення фізико–хімії горючих копалин, Інститут фізико–органічної хімії і вуглехімії
ім. Л.М. Литвиненка НАН України, вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна,
e-mail: hor_yfh@ukr.net*

*Методом ЕПР–спектроскопічних досліджень вивчено кінетику загибелі метакрило-
вих макрорадикалів у полімерній матриці на основі гідроксіетилметакрилату.
З'ясовано, що форма ЕПР–сигналу змінюється з часом від квінтету, який характер-
ний для метакрилового радикала, до синглету, що свідчить про наявність реакції
передачі ланцюга. Запропоновано схему проходження процесів, які відбуваються в
полімерній матриці на основі гідроксіетилметакрилату. Розраховані енергії акти-
вації та ентропії активації обриву та передачі ланцюга.*

Ключові слова: ЕПР–спектроскопія, передача ланцюга, обрив ланцюга.

ВСТУП

Серед факторів, які визначають кінетику полімеризації метакрилових мономерів у блоці – швидкостей ініціювання, росту, передачі й обриву ланцюга, останній фактор чутливіший до зміни фазового стану системи, яка полімеризується. Це пов'язано з можливістю дифузійного гальмування бімолекулярного обриву ланцюга. Однак роль і значення дифузійного гальмування бімолекулярного обриву ланцюга, а також передачі ланцюга, яка спричинена наявністю в мономері різних функціональних груп, залишається нез'ясованою, а експериментальні та теоретичні оцінки таких процесів часто суперечливі [1–5].

Відомо [5], що при фотоініційованій полімеризації метакрилових мономерів у блоці на кінцевих стадіях процесу накопичується велика кількість неактивних (“заморожених”, “trapped”) радикалів, які характеризуються великими часами життя. Результати дослідження перетворень таких радикалів при підвищених температурах можна екстраполювати на полімеризацію в блоці.

У цій праці методом ЕПР–спектроскопії ми дослідили перетворення макрорадикалів у полімерній матриці на основі 2–гідроксіетилметакрилату (ГЕМА).

Методика ТА результати Експериментів

Для приготування фотокомпозиції використали мономер 2–гідроксіетилметакрилат марки “хс”, який замовляли за каталогом хімічних речовин “Fluka” з вмістом основної речовини ≥ 98 %. Очищення мономера проводили змішуванням мо-

номерів з попередньо активованим порошком Al_2O_3 з подальшим його центрифугуванням. Як ініціатор використовували 2,2-диметокси-1,2-дифенілетан-1-он (*IRGACURE 651*), марки “хч”, який замовляли за каталогом хімічних речовин “Fluka” з вмістом основної речовини $\geq 98\%$.

ЕПР-спектроскопічні дослідження проводили з використанням радіоспектрометра *AE 4700* (Україна) з частотою електромагнітного поля в резонаторі 9,49 МГц. Фотокомпозицію (розчин фотоініціатора (2 % мольн.) в мономері) поміщали в кварцеву пробірку і полімеризували під дією $УФ$ -опромінення потужністю 48 Вт/м² впродовж 30 хв. Після цього зразок гартували водою при 283 – 285 К і поміщали в термостат з робочою температурою в діапазоні 323 – 353 К.

Сумарну концентрацію парамагнітних центрів визначали за площею під кривою поглинання *ЕПР*-сигналу. Концентрацію метакрилових радикалів визначали за висотою піка *b'* (рис. 1) [6]. Калібрування приладу проводили за стандартним зразком – дифенілпікрілгідразил у бензолі.

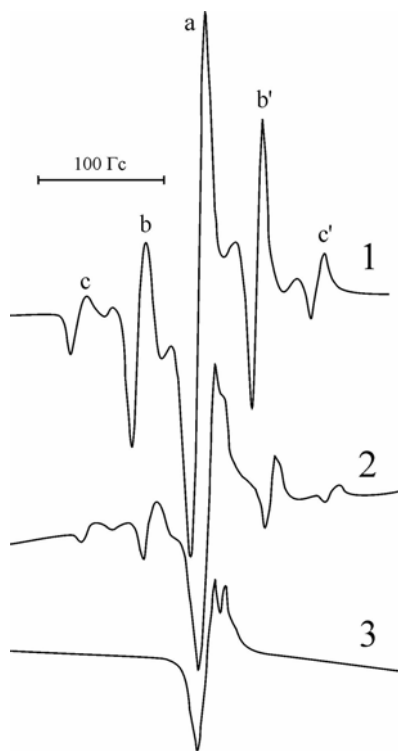


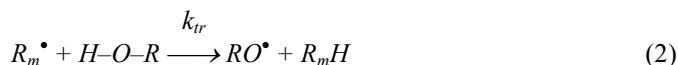
Рис. 1. Зміна *ЕПР*-спектра макрорадикалів з часом у полімерній матриці ГЕМА при 353 К.
1 – 0 хв, 2 – 6 хв, 3 – 30 хв.

Виявлено, що форма *ЕПР*-сигналу змінюється з часом від квінтету, який характерний для метакрилового радикала, до синглету (рис. 1). Така зміна *ЕПР*-сигналу свідчить про наявність процесу передачі ланцюга.

ОБГОВОРЕННЯ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

Ми припускаємо, що передача ланцюга може відбуватися від метакрилового радикала (R_m^\bullet) до гідроксильних груп ГЕМА з утворенням оксирадикалів (RO^\bullet) (рівняння (2)). Таке припущення непрямо підтверджується відсутністю передачі ланцюга в полімерних матрицях на основі гліцидилметакрилату (ГМА) та триетиленглікольдиметакрилату (ТГМ-3), які не містять гідроксильних груп [7].

З врахуванням вищенаведеного запропоновано схему перебігу процесів, які відбуваються в полімерній матриці на основі ГЕМА:



Відповідно до схеми (1) – (4) кінетику перетворення радикалів описується системою звичайних диференціальних рівнянь

$$\begin{cases} \frac{d[R_m^\bullet]}{dt} = k_{t1}[R_m^\bullet]^2 - k_{tr}[R_m^\bullet] - k_{t2}[R_m^\bullet][RO^\bullet] \\ \frac{d[RO^\bullet]}{dt} = k_{tr}[R_m^\bullet] - k_{t2}[R_m^\bullet][RO^\bullet] - k_{t3}[RO^\bullet]^2 \end{cases} \quad (5)$$

За площею під кривою поглинання ЕПР-сигналу визначено зміну концентрації макрорадикалів R_m^\bullet та RO^\bullet з часом (рис. 2). Для обчислення констант швидкостей процесів (1) – (4) систему диференціальних рівнянь (5) розв'язували методом Рунге–Кутта з використанням методів оптимізації. Обчислені значення енергій активації та передекспоненційних множників подано в табл.

У попередніх працях [7, 8] запропоновано рівняння швидкості дифузійно контрольованого бімолекулярного обриву ланцюга в твердих полімерних матрицях, в якому враховано конформаційний радіус макрорадикала

$$k_t = \frac{8\pi a^3 N_A}{N^{2/5}} \frac{kT}{h} \exp\left\{\frac{\Delta S^*}{R}\right\} \exp\left\{-\frac{E_A}{RT}\right\}. \quad (6)$$

де

a – довжина ланки ланцюга;

N – довжина ланцюга;

ΔS^* та E_A – ентропія і енергія активації відповідно.

Кінетичні параметри обриву та передачі ланцюга в твердих полімерних матрицях

	ГЕМА				ГМА	ГМА : ТГМ-3	ТГМ-3
	k_{t1}	k_{t2}	k_{t3}	k_{tr}	k_{tb}	k_{tb}	k_{tb}
E_a , кДж/моль	130,8	138,0	136,0	105,7	142,3	131,0	122,2
k_0 , м ³ /моль·с	$2,8 \cdot 10^{17}$	$3,8 \cdot 10^{17}$	$4,3 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^8$	$4,9 \cdot 10^{19}$	$8,4 \cdot 10^{16}$	$2,7 \cdot 10^{15}$
$\Delta S^*/R$	22,6	23,0	23,1	$-9,5^*$	27,8	21,4	18,0
T_S , К	696	721	707	—	616	735	817

* Значення $\Delta S^*/R$ для передачі ланцюга обчислено відповідно до рівняння теорії абсолютних швидкостей реакції з вибором стандартного стану для концентрації радикалів 1 моль/м³.

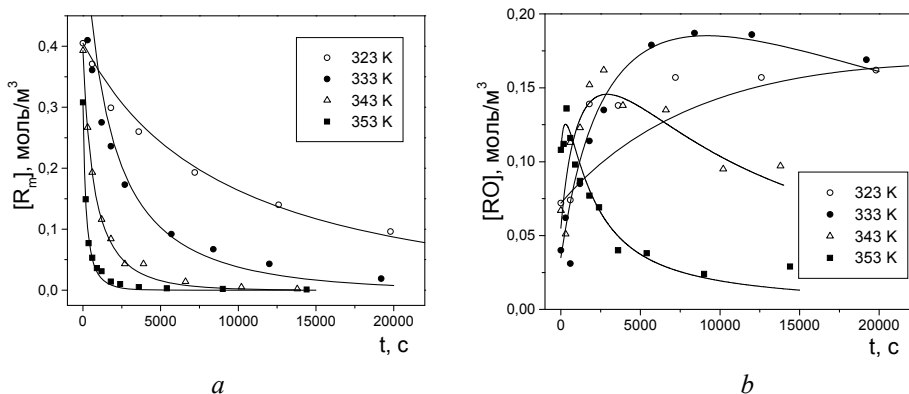


Рис. 2. Зміна концентрації метакрилових ($R_m\bullet$) (а) та оксирадикалів ($RO\bullet$) (б) у полімерній матриці з часом при різних температурах. Точки – експериментальні дані, лінії – значення, обчислені методом оптимізації за рівнянням (5).

У наведеному рівнянні вільну енергію активації можна подати як енергію Гіббса ΔG_S утворення вільного об'єму a^3 в полімерній матриці. При заданому зовнішньому тиску ϵ (хоча б і не реалізована фізично) температура T_S , за якої сублімація полімеру є рівноважним фазовим переходом, при якому $\Delta G_S = 0$ і $\Delta S_S = \Delta H_S/\Delta T_S$. Припустивши, що $\Delta S^* \cong \Delta S_S$ і $E_A \cong \Delta H_S$, за рівнянням (6) обчислено значення ентропії обриву ланцюга (або утворення вільного об'єму) та температуру сублімації полімеру, які подано в табл. Для порівняння в табл. також наведено значення відповідних параметрів для ГМА, ТГМ-3 та їхньої еквімолярної суміші [7].

Як видно з наведених даних, значення кінетичних параметрів загибелі радикалів у полімерній матриці ГЕМА є близькими до таких для еквімолекулярної суміші ГМА : ТГМ-3. Це дає змогу висловити припущення, що, незважаючи на наявність у гідроксіетилметакрилаті лише одного подвійного зв'язку, отриманий полімер не є лінійним, а частково зшивається за рахунок реакції передачі ланцюга.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Russel G., Nappel P., Gilbert R.* Termination in free-radical polymerizing systems at high conversions // *Macromolecules*. – 1988. – Vol. 21. – P. 2133–2140.
2. *Брун Е. Б., Иванов В. А., Каминский В. А.* Нестационарные методы при анализе глубоких стадий радикальной полимеризации // *Высокомолек. соед. Сер. А*. – 1992. – Т. 34, № 4. – С. 40–51.
3. *Kurdikar D., Peppas N.* Kinetic model for diffusion-controlled bulk cross-linking photopolymerization // *Macromolecules*. – 1994. – Vol. 27. – P. 4084–4092.
4. *Литвиненко Г. И., Лачинов М. Б., Саркисова Е. В. и др.* О природе гель-эффекта при радикальной полимеризации стирола // *Высокомолек. соед. Сер. А*. – 1994. – Т. 36, № 2. – С. 327–333.
5. *Andrzejewska E.* Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers // *Progr. Polymer Science*. – 2001. – Vol. 26. – P. 605–665.
6. *Дж. Верти, Дж. Болтон* Теория и практические приложения метода ЭПР – М.: Изд-во «Мир», 1975. – 548 с.
7. *Голдак О. С., Киця А. Р., Хавунко О. Ю., Хованец Г.И.* Кинетика бимолекулярной гибели радикалов в различных полимерных матрицах // *Материалы XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2007»*, Химия. – Москва. – 11–14 апреля 2007. – С. 153.
8. *Medvedevskikh Yu. G., Kytsya A. R., Holdak O. S., Khovanets G. I., Bazyljak L. I., Zaikov G. E.* Kinetics of Bimolecular Decay in Different Polymeric Matrices // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2007. – Vol. 106, № 6. – P. 4047–4053.

SUMMARY

Andry KYTSYA, Liliya BAZYLYAK, Yuriy MEDVEDEVSKIKH, Olexandr HOLDAK

CHAIN TRANSFER AND ITS TERMINATION IN POLYMERIC MATRIXES BASED ON HYDROXYETHYLMETHACRYLATE

Physical Chemistry of Combustible Minerals Department, L. M. Lytvynenko Institute of Physical Organic Chemistry & Coal Chemistry National Academy of Sciences of Ukraine, 3a Naukova Str., 79060, Lviv, Ukraine, e-mail: hop_vfh@ukr.net

Kinetics of methacrylic macroradicals decay in polymeric matrix based on hydroxyethylmethacrylate has been studied by means of ESR-spectroscopy. It was determined, that the form of the ESR-signal is changed via time from the pentaplet characterized for methacrylic radical to the singlet. This phenomenon proves the chain transfer reaction proceeding. The scheme of processes occurring in polymeric matrix based on hydroxyethylmethacrylate has been proposed. Activation energies and entropies of chain transfer and its termination have been calculated.

Key words: ESR-spectroscopy, chain transfer, chain termination.

Надійшла 12.11.2008
Після доопрацювання 26.11.2008
Прийнята до друку 01.12.2008