

## К ВОПРОСУ О СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С УЧАСТИЕМ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

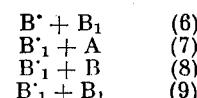
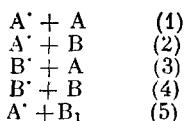
*Л. Б. Соколов, А. Д. Абкин*

Ранее [1] указывалось, что при сополимеризации ряда виниловых мономеров (метилакрилат, метилметакрилат, стирол) с ди- $\alpha$ -хлоракриловым эфиром этиленгликоля образуются нерастворимые сетчатые сополимеры. Образование такого рода сополимеров при сополимеризации с другими бифункциональными мономерами отмечалось и другими авторами. Интересно рассмотреть полученную нами зависимость глубины полимеризации, на которой наблюдается выпадение осадка сополимера, от состава исходной смеси (рис. 1), так как на основе анализа представленной зависимости можно сделать определенные выводы о механизме образования сетчатых нерастворимых полимеров при совместной полимеризации с бифункциональными мономерами.

Методика опытов описана нами ранее [1]. Основные особенности поведения систем, представленных на рис. 1, и выводы из этого следующие.

Для всех систем выпадение сополимера происходит лишь при наличии в исходной смеси определенного (большего, чем 0,2 моль-доли) количества ди- $\alpha$ -хлоракрилового эфира этиленгликоля (далее — диэфир). При малых добавках диэфира сополимер из раствора не выпадает, и это связано с тем, что в этом случае не образуется сетка. Вместе с тем, сополимеры рассматриваемого состава не обладают ненасыщенностью; это говорит о том, что винильные «подвески» в сополимере прореагировали. Значит, в случае малых добавок происходит образование не сетчатых, а разветвленных макромолекул. Глубина реакции, на которой происходит выпадение сополимера из раствора, для разных систем различна. В порядке увеличения глубины полимеризации, на которой происходит выпадение сополимера, мономерные пары располагаются в ряд: метилакрилат — диэфир, метилметакрилат — диэфир, стирол — диэфир. Рассмотрение этого ряда, а также данных Рутовского и Шура [2] позволяет сделать следующий важный вывод: чем активнее радикал монофункционального мономера, тем раньше начинается сеткообразование при сополимеризации с участием одного и того же бифункционального мономера.

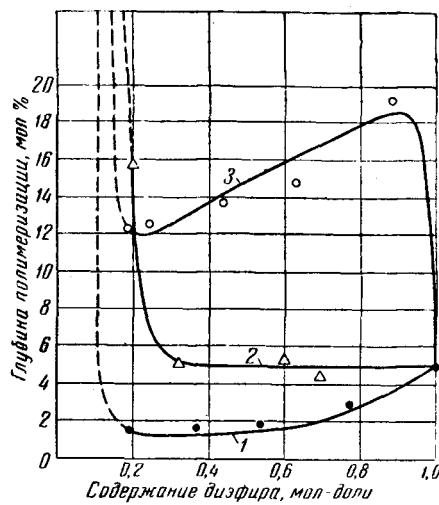
Рассмотрим элементарные реакции роста при совместной полимеризации монофункционального мономера [A] с бифункциональным (B). Винильные «подвески» бифункционального мономера в сополимере обозначим через  $B_1$  и соответствующие радикалы через  $A'$ ,  $B'$ ,  $B'_1$ . Тогда полная схема реакций роста совместной полимеризации с участием бифункционального мономера будет выглядеть так:



Очевидно, что ни одна из реакций 1—4 не приведет к образованию разветвлений, а в дальнейшем и к сетчатости. Поскольку строение радикала В схематически таково  (волнистая линия изображает полимерную цепь), то реакции 7—9 представляют собой реакции продолжения разветвления, а не его начала. Таким образом, начало образования сетки (а значит, и начало выпадения сополимера из раствора) связано с реакциями 5 и 6. При одинаковом В для разных систем, т. е. при сополимеризации с одним и тем же бифункциональным мономером, скорость сеткообразования в начале процесса будет определяться реакцией 5; в случае изученных нами систем она в начале процесса будет увеличиваться с ростом активности радикала монофункционального мономера, что мы и наблюдали на опыте. Наш ряд совпадает с рядом активностей радикалов [3]. Расположению мономеров в ряд, отмеченный выше, способствует также различная структура сополимеров в отношении внутримолекулярного распределения, что вытекает из кинетического поведения мономеров при сополимеризации. Так, при сополимеризации стирола с диэфиром происходит чередование компонентов, тогда как при сополимеризации метилакрилата с диэфиром преобладают длинные звенья того и другого компонента. Это также способствует тому, что сополимер стирола и диэфира выпадает значительно раньше, чем сополимер метилакрилата и диэфира. Система метилметакрилат — диэфир занимает промежуточное место.

Несколько странным кажется поведение системы метилакрилат — диэфир, когда выпадение сополимера предшествует выпадению полимера диэфира. Казалось бы, что разбавление диэфира монофункциональным мономером должно было бы привести к более позднему выпадению сополимера за счет уменьшения концентрации «подвесок» в полимерной цепи. Расчеты показывают, что объяснить поведение системы метилакрилат — диэфир за счет реакции передачи цепи через полимер нельзя. Поведение этой системы понятно из ранее изложенного. Из схемы, приведенной выше, видно, что чем активнее «подвесок» бифункционального мономера и радикал монофункционального в реакции 5, тем раньше начнется сеткообразование, т. е. добавление к бифункциональному мономеру монофункционального, дающего малоактивные радикалы, приведет к замедлению сеткообразования. Добавление же к бифункциональному мономеру монофункционального, дающего активные радикалы, приведет к выпадению полимера на более ранних стадиях, что и наблюдается на опыте.

Очень интересный факт при рассмотрении рис. 1 — аномальная зависимость для системы стирол — диэфир (при увеличении количества диэфира выпадение сополимера происходит на более глубокой стадии). Этот факт тоже можно объяснить на основании изложенных выше кинетических представлений о природе реакций разветвления и сеткообразования. Дело в том, что в определенном интервале составов, как показывают опытные данные и расчеты по константам сополимеризации [1], количество диэфира в сополимере со стиролом (а значит, и винильных



Зависимость глубины полимеризации, на которой наблюдается выпадение сополимера из раствора, от состава исходной смеси:

1 — система метилакрилат — диэфир; 2 — метилметакрилат — диэфир; 3 — стирол — диэфир

«подвесков» в нем) меняется незначительно, а количество радикалов стиrola сильно убывает с увеличением содержания диэфира в исходной смеси. В результате по мере увеличения содержания диэфира относительная доля реакции 5 уменьшается, что приводит к значительному отодвиганию момента выпадения полимера. Если исходная смесь содержит диэфира более, чем 0,8—0,9 моль-доли, резко увеличивается количество диэфирного компонента в сополимере, и, как следствие, сетчатый полимер выпадает на более ранней стадии.

Из изложенного выше видно, что образование сетчатых и разветвленных сополимеров при сополимеризации с участием бифункционального мономера, в конечном счете, определяется реакционной способностью мономерных групп и соответствующих радикалов компонентов, участвующих в сополимеризации.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
13 IV 1959

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Б. Соколов, А. Д. Абкин, Ж. физ. химии, 33, 1495, 1959.
2. Б. Н. Рутовский, А. М. Шур, Ж. прикл. химии, 24, 1075, 1951.
3. Х. С. Багдасарьян, Докторская диссертация, Физико-химический ин-т им. Л. Я. Карпова, М., 1950.

#### CONCERNING COPOLYMERIZATION WITH THE PARTICIPATION OF BIFUNCTIONAL MONOMERS

*L. B. Sokolov, A. D. Abkin*

#### Summary

A number of correlations in the formation of insoluble network polymers in the copolymerization of glycol di- $\alpha$ -chloroacrylate and methylacrylate, methylmethacrylate and styrene have been investigated. The factors determining the formation of insoluble copolymers during copolymerization with participation of a bifunctional monomer have been considered.