

## СЕЛЕКТИВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЯХ

II. ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ НА КИНЕТИКУ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

*П. Смейтак, С. Я. Френкель*

## Вводные замечания

В предыдущем сообщении [1] было показано, что сополимер метилметакрилата (ММА) и метакриловой кислоты (МК), взятых в соотношении 9 : 1, обладает рядом своеобразных конфигурационных свойств, регистрируемых гидродинамическими методами. В частности, при вариации растворителя от дихлорэтана до диметилформамида (ДМФ) этот сополимер превращается в типичный полиэлектролит. Превращение разыгрывается в узком диапазоне концентраций ДМФ, от 90 до 100%, и может быть приписано кооперативному расщеплению и ионизации внутримолекулярных карбоксил-карбоксильных водородных связей. Кроме того, было показано, что в чистом дихлорэтане эти же связи — но уже межмолекулярные — образуют своего рода «вулканизационную сетку», и полимер удается перевести в растворимое состояние лишь при добавлении нескольких капель ДМФ. Представлялось вероятным, что образование и расщепление внутри- и межцепенных водородных связей в процессе роста цепочек сополимера может оказывать своего рода «обратное воздействие» на этот рост и влиять на механизм полимеризации в целом. Для выяснения этого вопроса и было предпринято настоящее исследование.

## Экспериментальная часть

Исследование инициированную (перекисью бензоила) фотополимеризацию смеси MMA и МК (10 : 1). Полимеризацию проводили в блоке и в растворе в бензоле при разных концентрациях смеси мономеров. Каждый опыт проводили дважды: в чистых условиях и с добавлением 5—20% ДМФ (от веса смеси мономеров). Все мономеры и растворители были очищены и высушены стандартным образом.

Полимеризацию проводили в кварцевых ампулах (диаметром 2,5 мм), которые помещали в кварцевые трубы и охлаждали пропускающейся через них водопроводной водой. Источником света была ртутная лампа СВДШ-250, свет от которой собирался параболическим зеркалом и фокусировался на ампуле.

За ходом полимеризации следили, измеряя диэлектрические потери методом, описанным в [2]; одновременно на электронном парамагнитном спектрометре измеряли концентрацию свободных радикалов.

## Результаты и их обсуждение

Результаты опытов представлены на рис. 1—4. При полимеризации в блоке (рис. 1) в системе с добавкой ДМФ наблюдается запаздывание гель-эффекта, а уловленные свободные радикалы удается зарегистрировать лишь в самом конце процесса. Без ДМФ процесс идет с быстрым увеличением вязкости и выпадением образующегося полимера в осадок. При полимеризации 33 и 50%-ных растворов смеси мономеров в бензоле (рис. 2, а) гель-эффект не наступает, и свободные радикалы не улавливаются. Вязкость полимеризующейся системы все время достаточно низка, и осадок не образуется. При добавлении 10% ДМФ скорость полимеризации снижается, в среднем, в 1,5 раза, а кинетика становится более равномерной, как и при блочной полимеризации.

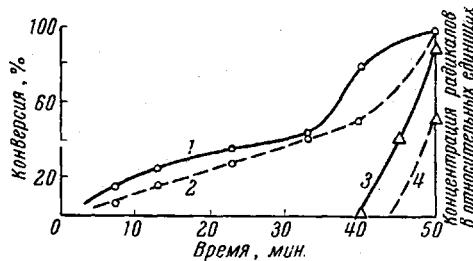


Рис. 1. Полимеризация смеси ММА и МК (10 : 1) в блоке:

1 — кинетика полимеризации чистых мономеров; 2 — кинетика при добавлении 6% ДМФ (от веса смеси мономеров); 3 — улавливание свободных радикалов в растворяющем сополимере без ДМФ; 4 — то же при добавлении 6% ДМФ

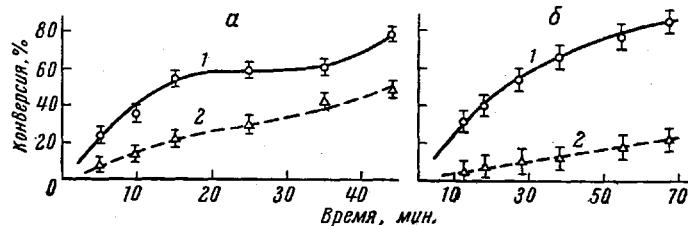


Рис. 2. Кинетика полимеризации в растворе в бензоле: а — содержание бензола 50%; б — содержание бензола 80%.

а: 1 — чистые мономеры; 2 — при добавлении 10% ДМФ. б: 1 — чистые мономеры; 2 — при добавлении 20% ДМФ

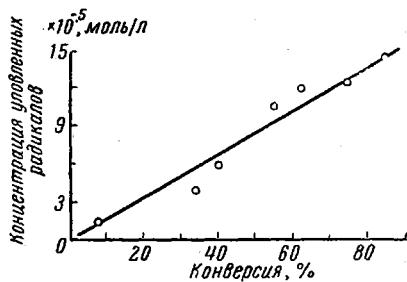


Рис. 3

Рис. 3. Улавливание свободных радикалов при полимеризации 20%-ной смеси чистых мономеров в бензоле

Рис. 4. Контрольный опыт: кинетика полимеризации 50%-ного раствора чистого  $\gamma$ -ММА в бензоле:

1 — чистый ММА; 2 — с добавкой 10% ДМФ

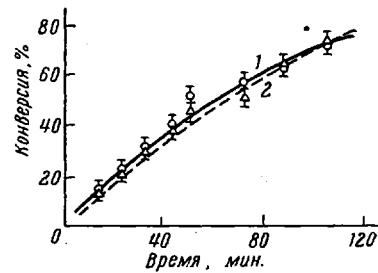
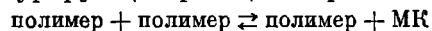


Рис. 4

Совершенно иная картина наблюдается при дальнейшем разбавлении исходной смеси мономеров. Вязкость 20%-ного раствора смеси мономеров в бензоле (рис. 2, б) снова быстро возрастает, образующийся полимер выпадает в осадок, и, начиная с 10%-ной конверсии, наблюдаются уловленные радикалы, концентрация которых в ходе полимеризации нарастает приблизительно линейно (рис. 3; точность абсолютных измерений концентрации радикалов не превышает  $\pm 40\%$ ). Добавление ДМФ (20%) ликвидирует все эти эффекты, но резко затормаживает скорость полимеризации (рис. 2, а).

Чтобы убедиться, что ДМФ не проявляет себя в этих реакциях как неспецифический модификатор — обрыватель кинетических цепей — был проведен контрольный опыт по полимеризации чистого ММА в бензоле (50%) в присутствии (10%) и отсутствие ДМФ. Из рис. 4 видно, что на эту реакцию ДМФ не оказывает никакого влияния. Следовательно, влияние ДМФ на кинетику сополимеризации целиком и полностью обусловлено его избирательным взаимодействием с карбоксилсодержащими

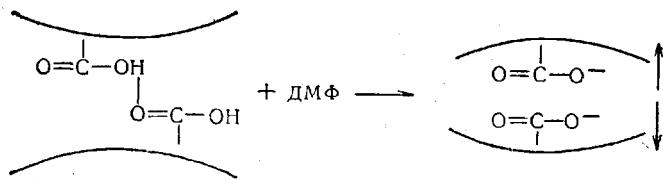
звеньями прорастающих цепей. Поскольку в первом сообщении было установлено, что это взаимодействие, грубо говоря, сводится к превращению сил притяжения (Н-связей) в электростатические силы отталкивания (в результате ионизации карбоксилов), правдоподобной представляется следующая интерпретация кинетических измерений: MMA уже сам по себе является довольно плохо растворителем собственного полимера (что, вероятно, и служит причиной гель-эффекта и улавливания радикалов при блочной полимеризации MMA [3]). При сополимеризации положение дополнительно осложняется образованием межцепных водородных связей, приводящих к выпадению полимера в осадок. Строго говоря, можно было бы ожидать, что свободная МК будет сольватировать связанные карбоксины и препятствовать возникновению полимерной сетки. Однако количество ее оказывается недостаточным, и она не может сдвинуть равновесие конкурирующих реакций образования водородных связей



достаточно далеко вправо. Для того чтобы сополимер был полностью растворим в собственной смеси мономеров (еще раз напоминаем, что MMA сам по себе — плохой растворитель), это равновесие должно быть полностью сдвинуто вправо. На самом деле некоторая часть межцепных Н-связей всегда сохраняется, что вполне достаточно для образования геля.

При добавлении ДМФ уже образовавшийся гель немедленно растворился бы по той же причине, по какой исчезал набухший кубик сополимера в дихлорэтане [1]. В нашем случае ДМФ присутствует с самого начала и гель не образуется, так как до очень больших степеней конверсии добавленного ДМФ хватает для ионизации связанных карбоксилов. По этой же причине падает скорость полимеризации: полимеризующаяся система достаточно долго остается жидкой, и диффузионно контролируемая скорость реакции обрыва кинетических цепей резко возрастает в результате увеличения подвижности макрорадикалов.

В 50 и 33%-ных бензольных растворах гель-эффект, обусловленный MMA-последовательностями звеньев, исчезает благодаря возрастшей растворимости полимера. И именно поэтому в этих «промежуточных» системах свободной МК хватает для предотвращения образования межцепных Н-связей. Можно сказать, что здесь полимер находится в смешанном растворителе, состоящем из бензола и MMA, с одной стороны, и МК, с другой. Бензол и MMA способствуют усилию меж- и внутрицепных Н-связей, но свободная МК компенсирует этот эффект. Добавление ДМФ приводит уже к своего рода перекомпенсации; влияние его объясняется так же, как и выше. Когда содержание бензола поднимается до 80%, его становится слишком много. Он начинает действовать как осадитель образующегося сополимера (готовый сополимер в бензоле нерастворим, как и в дихлорэтане), селективным образом «осаждающий» карбоксилы, содержащие звенья. И, несмотря на то, что растворимость MMA-участков цепей должна была еще повыситься, МК уже недостаточно, чтобы компенсировать осаждающее действие бензола. Однако ДМФ, как и прежде, «растворяет» межцепные водородные мостики, превращая их в пары взаимоотталкивающихся карбоксилатных ионов:



Поэтому в отсутствие ДМФ в этой системе снова начинается улавливание радикалов, и полимеризация протекает по гетерогенному механизму, а добавка ДМФ превращает реакцию в гомофазную. Замедление полимеризации обусловлено теми же причинами, что и выше. Заметим, что здесь

концентрация ДМФ была несколько завышена, и он мог в какой-то мере проявить себя и как модификатор — гаситель цепей.

### Выводы

Итак, можно считать установленным, что водородные связи в растущих цепочках сополимера MMA и МК, взятых в отношении 10 : 1, придают блочной полимеризации гетерогенный характер и ответственны за выпадение полимера в осадок и улавливание свободных радикалов. ЭПР-спектр этих радикалов не отличается от уже описанных в [3, 4].

При полимеризации в бензольном растворе и при не слишком большом содержании бензола система приобретает характер раствора дифильного полимера в бинарном растворителе, и полимеризация оказывается гомофазной. С ростом содержания бензола система снова становится гетерогенной, так как бензол не растворяет готовый сополимер, «вулканизованный» Н-связями. Добавление ДМФ во всех случаях предотвращает «вулканизацию», благодаря ионизации связанных карбоксильов. Система становится гомофазной, но валовая скорость полимеризации снижается из-за возросшей подвижности макрорадикалов, которые инактивируются при взаимных соударениях. ДМФ действует и как неспецифический модификатор, но этот эффект невелик по сравнению с основным.

Мы отмечали в [1], что сополимер, по-видимому, неоднороден по составу, и содержание МК в нем возрастает с увеличением молекулярного веса. Это находит себе теперь простое объяснение. После выпадения «спи-того» геля в осадок полимеризующаяся система приобретает гетерофазный характер (ср. [5]); по достаточно очевидным причинам локальная концентрация связанной и свободной МК в этом геле выше ее средней концентрации (вследствие избирательной сольватации МК-звеньев свободной МК). Но именно в геле скорость полимеризации возрастает, т. е. там возникают более длинные цепочки. Следовательно, в более длинных цепочках содержание МК должно быть более высоким.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
3 III 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 4, 116, 1962.
2. С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, Е. М. Саминский, А. Т. Суходолова, Высокомолек. соед., 4, 419, 1962.
3. С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, Е. М. Саминский, Высокомолек. соед., 1, 1375, 1959.
4. R. J. Abraham, H. W. Melville, D. W. Ovendall, D. H. Whiffen, Trans. Faraday Soc., 54, 1133, 1958.
5. С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 4, 393, 1962.

### SELECTIVE INTERACTIONS IN POLYMER CHAINS. II. EFFECT OF HYDROGEN BONDS ON THE POLYMERIZATION KINETICS OF METHYL METHACRYLATE AND METHACRYLIC ACID

P. Smeitek, S. Ya. Frenkel

#### С у м м а р у

The Photoinitiated polymerization of MMA and MA (10 : 1) in bulk and in benzene solution has been investigated. It has been shown that formation of interchain hydrogen bonds significantly affects the polymerization mechanism, causing the polymer to precipitate out and leading to capture of free radicals. At moderate benzene concentrations the system can be given a homogeneous character, but at high (80%) concentrations benzene begins to act as precipitant promoting «vulcanization» of the copolymer due to intercarboxyl hydrogen bonding. In this case the system again becomes heterogeneous. DMF in all cases transforms the system into a homophase one, cleaving the hydrogen bonds and ionizing the COOH groups. The over-all rate of polymerization in the presence of DMF falls, due to enhanced mobility of the free radicals. The heterophase character of the ionizing systems in the absence of DMF may be the cause for the increase in MA content in the heavy fractions of the copolymer.