

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1965

Том VII

№ 1

УДК 66.095.26 + 678.744

**О БЛОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ АЛЛИЛОВЫХ
И АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ**

М. Г. Корчёвой, В. В. Коршак, С. В. Виноградова

В 1963 г. появилось сообщение о синтезе и свойствах ненасыщенных аллилсодержащих полиарилатов [1], которые обладают способностью переходить в полимеры трехмерной структуры, в частности, при сополимеризации с мономерами.

До сих пор в литературе не имеется подробных сведений об изучении сополимеризации ненасыщенных аллилсодержащих полиэфиров с каким-либо мономером. Исходя из этого, а также учитывая особенности полимеризации аллиловых мономеров вообще, прежде чем изучать сополимеризацию ненасыщенных аллилсодержащих полиарилатов с некоторыми мономерами было целесообразно изучить гомополимеризацию этих мономеров с целью определения основных особенностей их полимеризации и относительной оценки их реакционной способности. В качестве объекта исследования нами были использованы следующие мономеры: метилметакрилат, стирол, диметакрилат этиленгликоля, диакрилат диана, диметакрилат диана, диаллилфталат, диаллилизофталат и диаллилтерефталат (табл. 1). О блочной полимеризации стирола и метилметакрилата в

Таблица 1

Физические константы изученных мономеров

Мономер	Т. кип., °С/мм		Т. пл., °С		n_D^{20}	
	найдено	литературные данные	найдено	литературные данные	найдено	литературные данные
Стирол	146/760	146/760	—	—33	1,5470	1,5462
Метилметакрилат	101/760	100—101/760	—	—48	1,4153	1,415
Диметакрилат этиленгликоля	82/1	83/2 [14]	—	—	1,4553	1,4558
Диакрилат диана	—	—	86	84,5—86 [24]	—	—
Диметакрилат диана	—	—	65,5	65,5—66,5 [24]	—	—
Диаллилфталат	148—149/1	150/1 [26]	—	—	1,5198	1,5194 [11, 26]
Диаллилизофталат	146/1	—	—	—	1,5248	1,5248 [11]
Диаллилтерефталат	155/1,5	—	—	—	1,5254	1,5244 [11]

литатуре имеется много подробных исследований. Поэтому с этими мономерами были проведены соответствующие опыты только с целью получения необходимых данных для сравнения с другими, менее изученными мономерами.

В последние годы было опубликовано много работ, посвященных полимеризации, при которой образуются полимеры пространственной структуры. Некоторые из этих работ носят важный теоретический характер, так как ставят своей задачей количественное объяснение гелеобразования, гель-эффекта, циклизации, влияния диффузии и др. [2—12]. Однако в настоящее время эти вопросы все еще не вполне выяснены и существуют противоречивые взгляды на механизм и закономерности трехмерной полимеризации.

Из четырехфункциональных мономеров наиболее подробно исследованными являются диметакрилаты и диакрилаты гликоляй [6, 10, 12—15] и диаллилфталат [7, 11, 16—19, 21—23]. Сравнительно мало изучена полимеризация диаллилизофталата и диаллилтерефталата [11, 16, 20], полимеры же диметакрилатов и диакрилатов бис-фенолов описаны лишь в патентной литературе [24].

На основе имеющихся в литературе сведений невозможно получить сравнимые данные о реакционной способности указанных выше мономеров, поскольку их полимеризация не была изучена в одинаковых условиях, а для некоторых из них (диметакриловые и диакриловые эфиры бис-фенолов) кинетические данные вообще отсутствуют.

Экспериментальная часть

Синтез и очистка мономеров. Стирол, метилметакрилат и диметакрилат этиленгликоля были очищены щелочной промывкой, сушкой над безводным сернокислым натрием и перегонкой в вакууме в токе азота. Диаллилфталат был синтезирован по описанной в литературе методике [25] этерификацией фталевого ангидрида аллиловым спиртом. Диаллилизофталат и диаллилтерефталат были синтезированы из хлорангидридов фталевых кислот и аллилового спирта. В противоположность методу, описанному Симпсоном и Хольтом [11], осуществлявшими синтез хлорангидридов фталевых кислот непосредственно в процессе синтеза диаллилизофталата и диаллилтерефталата, хлорангидриды фталевых кислот были синтезированы нами отдельно и введены в реакцию с аллиловым спиртом лишь после тщательной очистки. Полученные диаллиловые эфиры фталевых кислот были очищены перегонкой в вакууме в токе очищенного азота.

В патентной литературе описан синтез диметакрилового и диакрилового эфиров 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана (диана) [24] взаимодействием натриевой соли диана с хлорангидридами метакриловой и акриловой кислот в среде органического растворителя. Нами был осуществлен этот синтез в отсутствие органического растворителя, при добавлении по каплям чистых хлорангидридов к водному раствору натриевой соли диана при комнатной температуре в сильном перемешивании. Выходы полученных нами акриловых производных диана составляли 76% от теоретического, считая на диан в случае диакрилата диана, и 82% от теоретического в случае диметакрилата диана.

Таблица 2

Гелеобразование при полимеризации некоторых мономеров

Мономер	Время гелеобразования при 137° (инициатор — перекись третичного бутила), мин.	Выход растворимого полимера при гелеобразовании, %
Диметакрилат этиленгликоля	0,5—0,7	1,5—2,0
Диаллилфталат	15	20,0
Диаллилизофталат	14	18,5
Диаллилтерефталат	14	18,6

в вакууме $0,5 \cdot 10^{-2}$ мм (при замораживании содержимого сухим льдом) и заполнением чистым азотом при комнатной температуре.

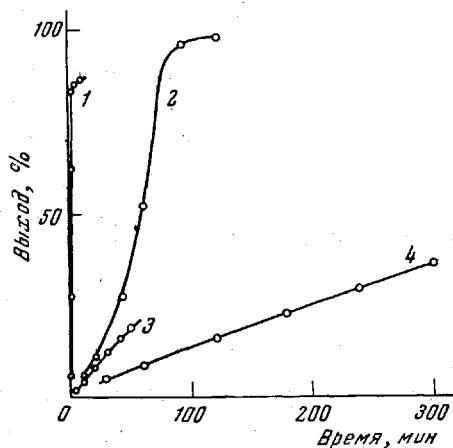


Рис. 1. Блочная полимеризация при 80° в присутствии 0,2% перекиси бензоила. Кинетические кривые определены весовым методом.
1 — Диметакрилат этиленгликоля, 2 — метилметакрилат, 3 — диметакрилат диана, 4 — стирол

Полимеризация. Кинетика блочной полимеризации указанных выше мономеров была нами изучена при $80 \pm 0,1^\circ$ с перекисью бензоила (взятой в количестве 0,2 вес.-% в случае винильных производных и 2 вес.-% в случае диаллилфталатов) и при $137 \pm 0,2^\circ$ с перекисью третичного бутила (взятой в количестве 0,14 вес.-% в случае винильных производных и 1,4 вес.-% в случае аллильных мономеров). Изучение полимеризации проводили параллельно весовым и дилатометрическим методами.

Перед полимеризацией ампулы и дилатометры были освобождены от воздуха трехкратной последовательной откачкой

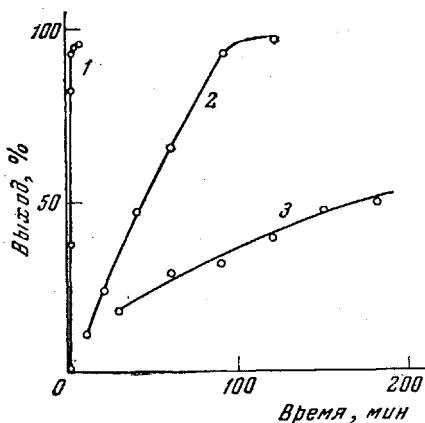


Рис. 2

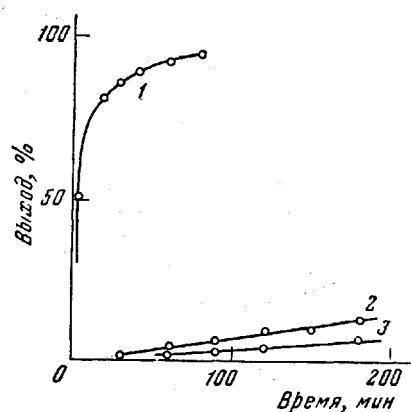


Рис. 3

Рис. 2. Блочная полимеризация при 137° в присутствии 0,14% перекиси трет.бутила (весовой метод).

1 — Диметакрилат этиленгликоля, 2 — стирол, 3 — диакрилат диана

Рис. 3. Блочная термическая полимеризация при 138° (весовой метод).

1 — Диметакрилат этиленгликоля, 2 — диакрилат диана, 3 — диметакрилат диана

По истечении определенного промежутка времени содержимое ампул экстрагировали ацетоном. Растворимую в ацетоне часть полимера осаждали метанолом. Неравномерная (трехмер) и растворимая части полимера составляют вместе общий выход полимера.

На рис. 1—5 приведены полученные нами кинетические кривые. В табл. 2 приведены данные о гелеобразовании при полимеризации некоторых изученных нами мономеров.

При помощи ИК-спектроскопии по описанной методике расчета [16, 20] были определены остаточные ненасыщенности трехмеров, полученных при полимеризации диаллиловых эфиров фталевых кислот (табл. 3).

Таблица 3

Остаточные ненасыщенности полимеров диаллиловых эфиров фталевых кислот

Полимер	Соответствующая образцу степень превращения мономера в полимер, %	Аналитические частоты, см^{-1}		Остаточная ненасыщенность, %
		групп, изменяющихся при полимеризации ($\text{C}=\text{C}$)	групп, не изменяющихся при полимеризации ($\text{C}=\text{O}$)	
Полидиаллилфталат	93,7	1644	1600	11—12
Полидиаллилизофталат	86,7	1652	1612	35—40
Полидиаллилтерефталат	84,3	1652	1578	33—37

Обсуждение результатов

Из рис. 4 и 5 видно, что дилатометрические и весовые данные удовлетворительно совпадают.

Из сравнения кинетических данных можно заключить, что из изученных нами мономеров наиболее склонным к полимеризации является диметакрилат этиленгликоля. Вторым по реакционной способности является метилметакрилат. У этих двух мономеров обнаруживается гельэффект, чего нами не было обнаружено в случае остальных исследованных мономеров.

Диметакрилат и диакрилат диана превосходят по своей полимеризационной способности стирол при температурах $\sim 80^\circ$ (инициатор перекись

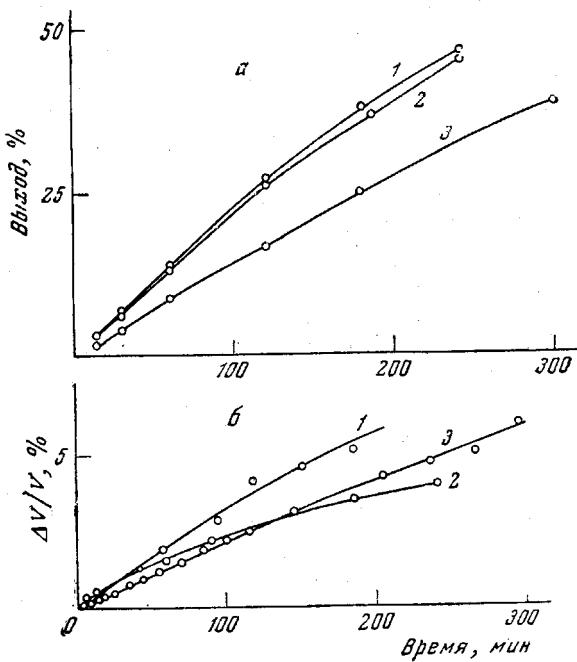


Рис. 4. Блочная полимеризация при 80° в присутствии 2% перекиси бензоила: а — весовой метод, б — дилатометрический метод.
 1 — Диаллилизофталат, 2 — диаллилтерефталат,
 3 — диаллилфталат

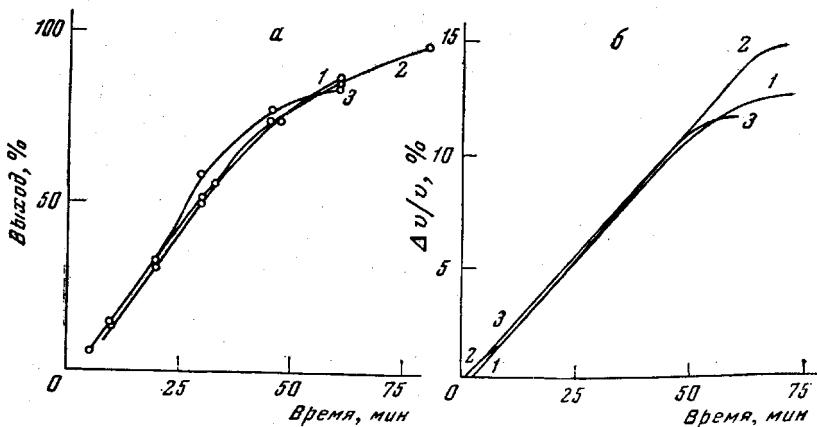


Рис. 5. Блочная полимеризация при 137° в присутствии 1,4% перекиси трет.бутила: а — весовой метод, б — дилатометрический метод.
 1 — Диаллилизофталат, 2 — диаллилфталат, 3 — диаллилтерефталат

бензоила) и уступают стиролу при более высоких температурах (инициатор перекись трет.бутила). Реакционные способности диакрилата и диметакрилата диана близки между собой. Наименьшая склонность к полимеризации свойственна диаллилфталатам, реакционные способности которых практически одинаковы (особенно при более высоких температурах).

Аналогично другим исследователям [14], нами также было найдено, что при полимеризации диакриловых и диметакриловых эфиров гликолов образуется практически сразу γ -полимер. Это указывает на то, что промежуточный β -полимер спшивается с большой скоростью. Противоположно ведут себя диаллиловые эфиры фталевых кислот, образующие полимеры трехмерной структуры только после достижения значительных выходов β -полимеров.

Разные остаточные непасынченности полидиаллилфталатов (табл. 3) были обнаружены и другими авторами и объясняются внутримолекулярными циклизациями, происходящими при полимеризации орто-изомера [20, 22].

Выводы

1. Изучена кинетика блочной полимеризации диметакрилата этиленгликоля, стирола, метилметакрилата, диакрилата и диметакрилата диана и диаллилфталатов в сравнимых условиях.

2. Найдено, что по своей полимеризационной способности данные мономеры располагаются в следующей последовательности: диакриловые эфиры гликолов (наиболее склонные к полимеризации), метилметакрилат, диакриловые эфиры бис-фенолов, стирол, диаллилфталаты.

3. Реакционные способности диаллилфталатов практически не отличаются друг от друга. Близки между собой и реакционные способности диакрилата и диметакрилата диана.

4. При полимеризации диакриловых производных образуются практически сразу γ -полимеры. В случае диаллиловых производных в качестве промежуточного продукта образуются β -полимеры со значительными выходами.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26 III 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова и др., Лакокрасочные материалы и их применение, 1963, № 1, 3.
2. W. H. Carothers, Chem. Revs., 8, 402, 1931.
3. R. G. W. Norrish, E. F. Brookmann, Proc. Roy. Soc., A171, 147, 1939; A163, 205, 1937.
4. А. А. Берлин, Успехи химии, 9, 642, 1940.
5. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3083, 3091, 3096, 1941.
6. C. Walling, J. Amer. Chem. Soc., 67, 441, 1945.
7. W. Simpson, T. Holt, R. J. Zetie, J. Polymer Sci., 10, 489, 1953.
8. M. Gordon, J. Chem. Phys., 22, 610, 1954.
9. G. Porter, Disc. Faraday Soc., 17, 178, 1954.
10. M. Gordon, R. J. Roe, J. Polymer Sci., 21, 27, 39, 57, 75, 1956.
11. W. Simpson, T. Holt, J. Polymer Sci., 18, 335, 1955.
12. A. Chuji, J. Polymer Sci., 39, 475, 1959.
13. А. Дринберг и др., Ж. прикл. химии, 27, 613, 1954.
14. А. А. Берлин и др., Сб. статей общ. химии, 2, 1554, 1953.
15. Г. В. Королев и др., Высокомолек. соед., 3, 198, 1961.
16. M. Cohen, Industr. and Engng. Chem., 50, 1541, 1958.
17. R. A. Spurr, B. M. Hawking, I. W. Rowen, J. Polymer Sci., 37, 431, 1959.
18. R. W. Warfield, M. C. Petree, J. Polymer Sci., 37, 305, 1959.
19. M. Gordon, B. M. Grievson, J. Polymer Sci., 17, 107, 1955.
20. F. Lalau-Keraly, Compt. rend., 250, 2697, 1960; 249, 1213, 1959.
21. I. Majer, Chem. průmysl., 8, 265, 1958.
22. F. Lalau-Keraly, Compt. rend., 253, 2975, 1961.

23. М. М. Котон и др., Ж. прикл. химии, 29, 311, 1956.
24. Англ. пат. 738954, 1955; Chem. Abstrs., 1956, 15577.
25. Препартивная органическая химия, Госхимиздат, М., 1959, стр. 377.
26. J. A. Weigner, V. Kudlack, J. Vacá, S. Havel, Chem. průmysl., 8, 339, 1958.
-

BLOCK POLYMERIZATION OF SOME ALLYLIC AND ACRYLIC MONOMERS

M. G. Korchevet, V. V. Korshak, S. V. Vinogradova

Summary

The rates of the block polymerization of ethylene glycol dimethacrylate, methyl methacrylate, styrene, dian diacrylate and dimethacrylate, diallyl phthalate, diallyl isophthalate and diallyl terephthalate have been investigated gravimetrically and dilatometrically at 80 and 137° under comparable conditions.