Том VII ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1965 № 11

УДК 66.095.26+678.674+678.744

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИАРИЛАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ БОКОВЫЕ АЛЛИЛЬНЫЕ ГРУППЫ, С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ *

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

В предыдущих публикациях нами были изложены результаты исследования сополимеризации аллилсодержащих полиарилатов со стиролом [1] и данные об их термическом гомоструктурировании [2]. Из этих работ, а также из работы Валецкого [3] вытекает, что полиарилаты, содержащие боковые аллильные группы, способны переходить в полимеры трехмерной структуры путем термического структурирования за счет собственных аллильных групп и путем сополимеризации с различными мономерами.

Гомоструктурирование аллилсодержащих полиарилатов в отсутствие воздуха протекает при относительно высоких температурах (выше 230°). Кинетика этого процесса определяется высокой вязкостью среды и особенностями аллильной полимеризации [2].

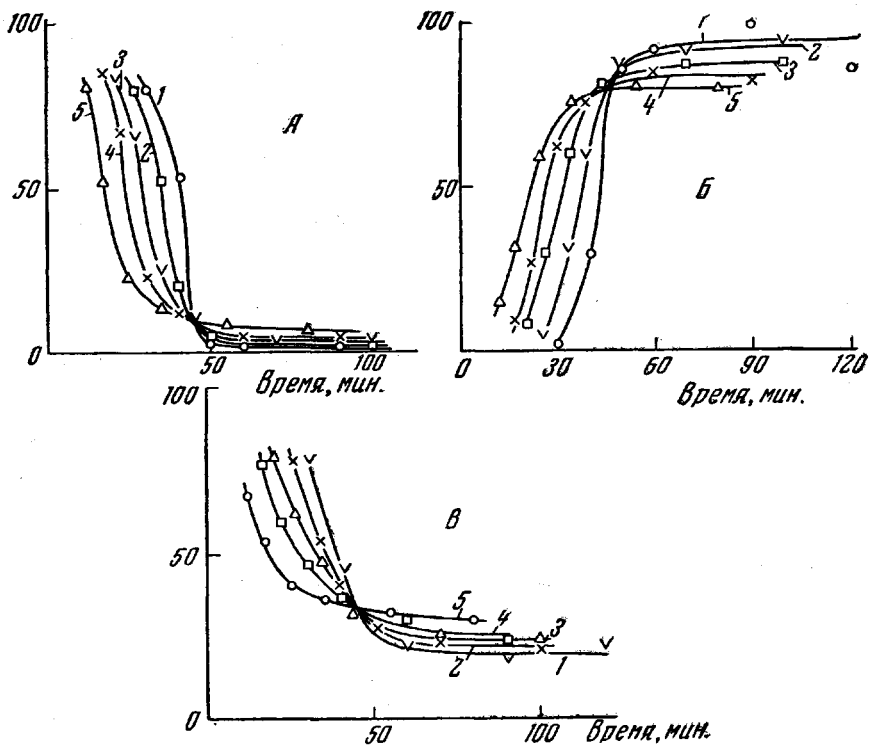
Сополимеризация аллилненасыщенных полиарилатов со стиролом приводит обычно к образованию разветвленных сополимеров типа привитых. Сшитые сополимеры образуются только с небольшими выходами, при высоких концентрациях полиарилата в исходной смеси [1].

Из изложенного выше вытекает, что стирол не является хорошим сшивающим агентом для аллилсодержащих полиарилатов. Малая склонность аллильных групп к сополимеризации со стиролом была обнаружена и на других примерах. Это не исключает возможности хорошей сшивки ненасыщенных полиэфиров, содержащих аллильные группы, при помощи других мономеров. Нам представлялось интересным изучить процесс сополимеризации таких полиэфиров с метилметакрилатом, вследствие чего целью настоящей работы явилось выяснение некоторых закономерностей этой реакции и установление возможности употребления метилметакрилата в качестве сшивающего агента для аллилсодержащих полиарилатов.

Обсуждение результатов

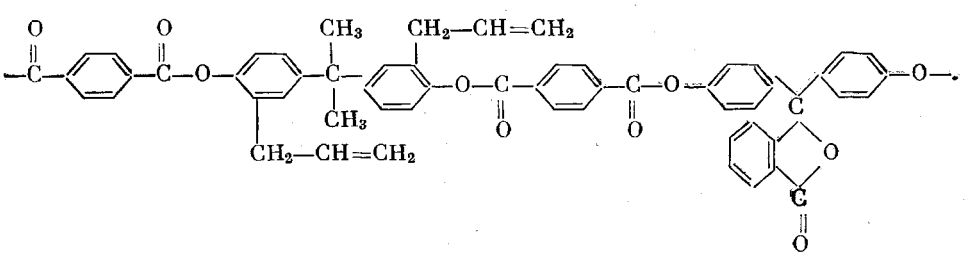
Сополимеризация аллилзамещенного полиарилата (ПА) с метилметакрилатом (ММА) была изучена на примере смешанного полиарилата терефталевой кислоты, фенолфталеина и диаллилдиана:

* 77-е сообщение из серии «О гетероцепных полиэфирах».



Сополимеризация аллилсодержащего полиарилата с метилметакрилатом при 70° в присутствии 0,5% перекиси бензоила. *А* — Изменение концентрации ММА в реакционной массе (непрореагировавший мономер, % (ось ординат)); *Б* — изменение выхода нерастворимого (сшитого) сополимера (ось ординат); *В* — изменение концентрации остаточных двойных связей в сополимере (ось ординат)

Весовое соотношение полиарилат : мономер: *1* — 1 : 2; *2* — 1 : 1,8; *3* — 1 : 1,65; *4* — 1 : 1,5; *5* — 1 : 1



Молярное соотношение фенолфталеина к диаллилдиану в данном полиарилате (определено ИК-спектроскопией) составляло 1,19. Приведенная вязкость полиарилата (в трикрезоле) была 0,12 *дл/г*, температура размягчения (в капилляре) 174—184°.

На рисунке, *А*, *Б* и *В* приведены кинетические кривые изменения концентрации ММА в реакционной массе, выхода нерастворимого сополимера и концентрации остаточных двойных связей в нерастворимом сополимере при разных исходных соотношениях ПА к ММА. Видно, что данный процесс сопровождается гель-эффектом, который тем сильнее, чем больше исходное весовое соотношение ПА : мономер. Это объясняется тем, что при увеличении концентрации ПА в исходном растворе сильно увеличивается вязкость среды, из-за чего диффузия макрорадикалов существенно затрудняется. В результате уменьшается скорость обрыва цепи и ускоряется процесс в целом.

Из рисунка, *Б* и таблицы видно, что ММА является хорошим сшивающим агентом для ПА даже в случае данного полимера, обладающего относительно небольшим молекулярным весом, при котором, согласно теории Флори, необходимо большое количество поперечных связей для перехода полимера в нерастворимое состояние. Наличие относительно небольшой растворимой части в продуктах сополимеризации объясняется тем, что к концу сополимеризации вязкость системы достигает таких величин, при которых диффузия даже небольших молекул ММА становится невозможной, вследствие чего реакция прекращается раньше полного исчерпания мономера. Это явление свойственно всем блочным полимеризационным процессам.

Количество остаточных двойных связей в полностью отвержденных сополимерах варьирует в пределах от 20 до 30% в зависимости от исходного соотношения компонентов.

При данных условиях и концентрации инициатора общая скорость сополимеризации ПА с ММА является относительно большой. Реакция практически заканчивается за 60—70 мин.

В таблице приведены данные о составе полученных трехмерных сополимеров, определенном из результатов элементарного микроанализа.

Состав сополимеров

Состав исходной смеси, *моль/л*		Продолжительность сополимеризации, мин.	Выход нерастворимого полимера, вес.%	Содержание ММА в сополимере, вес.%
аллильные группы	ММА			
0,655	6,99	30	2,8	56
		40	30,0	59
		50	87,1	61
		60	91,6	62
		90	99,4	64
		120	85,9	64
0,755	6,63	26	5,9	53
		34	32,3	54
		40	60,2	55
		50	86,5	59
		70	90,5	60
		100	93,8	62
0,871	6,22	17	10,0	42
		22	27,0	45
		30	62,5	47
		40	77,5	49
		60	85,5	55
		90	82,4	57
1,11	5,38	12	15,5	32
		17	32,7	33
		25	59,8	38
		35	76,3	41
		55	80,8	47
		80	80,0	48

Как видно из таблицы, содержание связанного в сшитом сополимере ММА возрастает с концентрацией ММА в исходной смеси. Высокое содержание ММА в сополимерах, несомненно, указывает на то, что поперечные связи между макромолекулами ПА образуются из относительно длинных цепей полиметилметакрилата. Этим объясняются два обнаруженных нами явления: сополимеры являются оптически неоднородными (мутными) и сильно набухают в растворителях (например, в хлороформе).

Таким характером поперечных связей сополимеры аллилсодержащих ПА с ММА принципиально отличаются от сополимеров классических не-

насыщенных полиэфиров (полифумаратов), у которых поперечные связи состоят в основном только из одной молекулы мономера [4].

На основе данных о составе реакционных масс нами были вычислены константы сополимеризации изученного ПА (r_1) с ММА (r_2) по интегральному уравнению Майо и Льюиса [5]. При расчете учитывалось реальное количество прореагировавших аллильных групп, т. е. в концентрацию аллильных групп были внесены поправки с учетом остаточных ненасыщенностей сополимеров. При выходах трехмерного сополимера, равных 27—33%, было найдено $r_1 = 0{,}25 \pm 0{,}05$ и $r_2 = 2{,}8 \pm 0{,}05$, а при выходах 60—62,5% $r_1 = 0{,}2 \pm 0{,}5$ и $r_2 = 2{,}7 \pm 0{,}5$. Как видно, результаты при указанных выходах хорошо совпадают.

Найденные величины констант сополимеризации указывают на то, что аллильные радикалы реагируют легче с ММА, чем с аллильными группами, а метакриловые радикалы реагируют легче с ММА, чем с аллильными группами. Таким образом, теоретически объясняется образование поперечных связей из относительно длинных цепей полиметилметакрилата.

Экспериментальная часть

Ненасыщенный полиарилат (ПА) был синтезирован взаимодействием хлорангидрида терефталевой кислоты с фенолфталеином и диаллилдианом по описанной методике [1].

Для сополимеризации употребляли очищенный свежеперегнанный ММА (n_D^{20} 1,415; т. кип. 101° / 760 *мм*).

Сополимеризацию проводили в запаянных ампулах, в атмосфере чистого аргона, в присутствии 0,5% перекиси бензоила, при 70 ± 0,2°. По истечении определенных промежутков времени ампулы замораживали сухим льдом и анализировали их содержимое. Непрореагировавший ММА определяли путем экстракции метанолом, содержащим 0,1% гидрохинона. Количество нерастворимого сополимера определяли экстрагированием хлороформом. Отделить непрореагировавший ПА от, возможно, образовавшегося гомополиметилметакрилата путем экстракции нам не удалось, но турбидиметрическое титрование показало, что заметных количеств гомополиметилметакрилата в процессе сополимеризации не образуется. Следовательно, растворимая часть сополимеров состоит из непрореагировавшего ПА и из растворимых сополимеров, которые с достаточной степенью точности можно считать (с точки зрения ненасыщенности) непрореагировавшим ПА.

Нерастворимые сополимеры подвергали элементарному микроанализу для определения соотношения ПА к ММА и ИК-спектроскопии для определения остаточной ненасыщенности. Определение остаточной ненасыщенности осуществляли по описанной нами методике [2]. Для избежания перекрывания аналитических полос поглощения сильным поглощением СО-групп сложноэфирных связей нами были использованы пленки из полиметилметакрилата для компенсации.

Выводы

1. Изучена кинетика сополимеризации ненасыщенных полиарилатов, содержащих боковые аллильные группы, с метилметакрилатом.

2. На основе найденных составов сополимеров установлено, что поперечные связи между макромолекулами полиарилата представляют собой относительно длинные цепочки полиметилметакрилата.

3. Образование такого типа поперечных связей объясняется относительными реакционными способностями аллильных и метакриловых радикалов: первые реагируют с большей скоростью с «чужим» мономером, а вторые с «собственным» мономером.

4. Найдено, что метилметакрилат является хорошим сшивающим агентом для аллилсодержащих полиарилатов.

5. Показано, что при сополимеризации аллилзамещенных полиарилатов с метилметакрилатом обнаруживается гель-эффект, определяющий кинетику реакции до степеней превращения выше 60%.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию 7 XII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, М. Г. Корчёвей, Высокомолек. соед., 7, 1884, 1965.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. Г. Корчёвей, Л. И. Комарова, Высокомолек. соед., 7, 457, 1965.
3. П. М. Валецкий, Диссертация, 1964.
4. А. В. Токарев, Диссертация, 1959.
5. F. R. Mayo, M. Lewis, J. Amer. chem. Soc., 66, 1594, 1944.

COPOLYMERIZATION OF ALLYL SIDE CHAIN CONTAINING POLYARYLATES WITH METHYL METHACRYLATE

S. V. Uinogradova, V. V. Korshak, M. G. Korchevei

Summary

The copolymerization kinetics of allyl side chain containing polyarylates with methyl methacrylate have been investigated. The copolymerization constants calculated show that allyl radicals and methacrylic radicals react more easily with methyl methacrylate than with allyl groups, owing to which the crosslinks of the copolymers consist of relatively long polymethylmethacrylate chains.