

УДК 66.095.26:678.744

**О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ДИМЕТАКРИЛАТОЛИГОТЕТРАМЕТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ
И ДИМЕТАКРИЛАТОЛИГОЭТИЛЕНГЛИКОЛЬФОРМАЛЕЙ**

**A. A. Берлин, А. Г. Кондратьева, Э. С. Панкова,
Н. Г. Матвеева, Э. С. Мамедова**

Общие кинетические закономерности трехмерной полимеризации олигомеров с непредельными концевыми группами были установлены при изучении полимеризации олигоэфиракрилатов (ОЭА), синтезированных методом конденсационной теломеризации двухосновных кислот с гликолями или полиолами в присутствии метакриловой кислоты [1]. В ранее проведенных исследованиях [2—9] достаточно широко представлены и обобщены результаты изучения кинетических особенностей трехмерной полимеризации, выявленных при исследовании влияния природы и длины олигомерной молекулы на скорость полимеризации на всех стадиях превращения.

Цель настоящей работы — выяснение кинетических закономерностей полимеризации новых классов полимеризационноспособных олигомеров на основе простых олигоэфиров и олигоэтиленгликольформалей. Кроме того, имеющийся в нашем распоряжении набор олигомергомологов со значительным интервалом молекулярных весов (от 600 до 2500) давал возможность получить кинетическую информацию о специфике трехмерной полимеризации при переходе к олигомерам иной, не сложноэфирной природы.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были использованы диметакрилатолиготетраметиленгликоли (МТМГ) и диметакрилатолигоэтиленгликольформали (МЭГФ), полученные катионной полимеризацией соответственно тетрагидрофурана и этиленгликольформала в присутствии метакрилового ангидрида в качестве передатчика цепи [10, 11]. После освобождения от катализатора и не вошедших в реакцию передатчика цепи и мономера синтезированные олигомеры очищали кипячением их растворов в эфире (МТМГ) или хлороформе (МЭГФ) с активированным углем и последующим

Таблица 1
Характеристики исходных олигомеров

	МТМГ-34*	МТМГ-13*	МТМГ-7*	МЭГФ-28*	МЭГФ-10*
Мол. вес (по бромному числу)	2580	1100	690	2200	880
Мол. вес (обратная эбуллиоскопия)	2350	1020	650	2060	830
Бромное число	12,6	28,1	46,2	14,7	37,4
$[\eta]^{**}$	0,119	0,064	0,040	0,074	0,042
Т. пл., °C	31	18	15	48	19

* Цифра при шифрованном названии олигоэфира соответствует числу звеньев в олигомерном блоке (n).

** Вязкость МТМГ определяли в бензole при 30°, вязкость МЭГФ определяли в диоксане при 20°.

пропусканием их через колонку со свежепрокаленной окисью алюминия, после чего растворитель удаляли в вакууме. Характеристики полученных олигомеров представлены в табл. 1.

Кинетические кривые полимеризации снимали на стандартной термометрической установке УП-1 [12]. В качестве инициаторов были использованы перекись бензоила

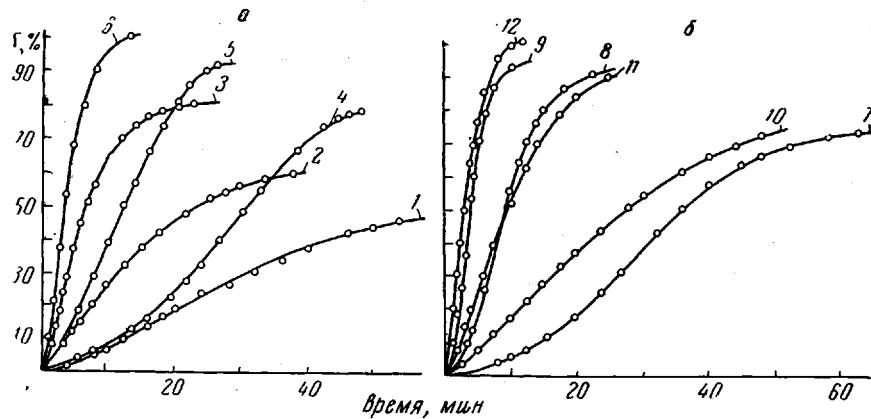


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации:

а — МЭГФ в присутствии 0,5 вес.% ДАК: 1, 2, 3 — МЭГФ-10; 4, 5, 6 — МЭГФ-28. Температура (°С): 1, 4 — 55, 2, 5 — 60, 3, 6 — 70; **б** — МТМГ в присутствии 0,5 вес.% ПБ: 7, 8, 9 — МТМГ-7; 10, 11, 12 — МТМГ-28. Температура (°С): 7, 10 — 50, 8, 11 — 60, 9, 12 — 70

(ПБ) в количестве 0,5 вес.% для МТМГ и динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) в таком же количестве в случае МЭГФ. После введения инициатора олигомеры обезвоживали в вакууме, а реакционный сосуд тщательно продували аргоном.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены кинетические кривые полимеризации этих эфиров в виде функциональных зависимостей глубины превращения от времени $\Gamma = f(t)$ и приведенной скорости от глубины $\frac{w}{[M]} = f(\Gamma)$. (Приведенную скорость вычисляли графическим методом, изложенным в работе [5].) Как видно из рис. 1 и 2, процесс полимеризации протекает

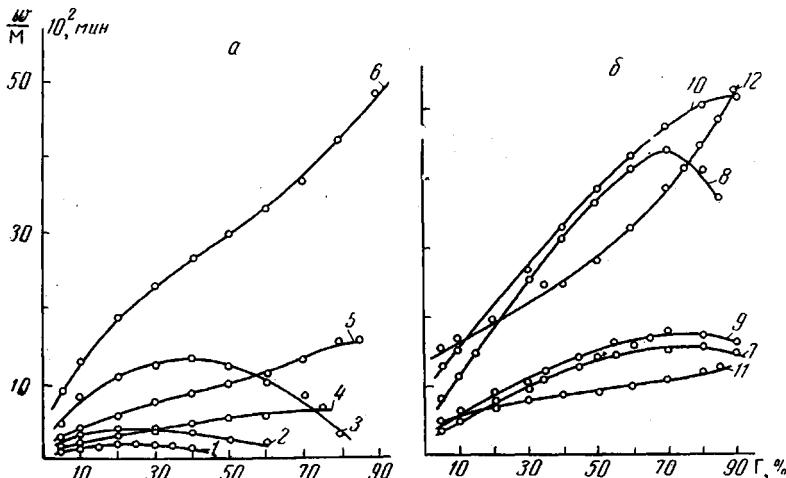


Рис. 2. Зависимость приведенной скорости полимеризации от глубины превращения:

а — для МЭГФ в присутствии 0,5 вес.% ДАК (обозначения соответствуют рис. 1, а); **б** — для МТМГ в присутствии 0,5 вес.% ПБ: 7, 8 — МТМГ-7; 9, 10 — МТМГ-13; 11, 12 — МТМГ-28. Температура (°С): 7, 9, 11 — 60; 8, 10, 12 — 70

Таблица 2

Основные кинетические параметры полимеризации

Олигомер	50°				55°				60°				70°			
	w_0 [M] · мин ⁻¹ · 10 ²	$w_{\text{макс}}$ [M] · мин ⁻¹ · 10 ²	$\Gamma_{\text{кр}} \%$	$\Gamma_{\text{пр}} \%$	w_c [M] · мин ⁻¹ · 10 ²	$w_{\text{макс}}$ [M] · мин ⁻¹ · 10 ²	$\Gamma_{\text{кр}} \%$	$\Gamma_{\text{пр}} \%$	w [M] · мин ⁻¹ · 10 ²	$w_{\text{макс}}$ [M] · мин ⁻¹ · 10 ²	$\Gamma_{\text{кр}} \%$	$\Gamma_{\text{пр}} \%$	w_0 [M] · мин ⁻¹ · 10 ²	$w_{\text{макс}}$ [M] · мин ⁻¹ · 10 ²	$\Gamma_{\text{кр}} \%$	$\Gamma_{\text{пр}} \%$
МГМГ-7	0,45	4,0	50	75	—	—	—	—	1,7	15,9	65	90	4,8	43,7	70	95
МГМГ-13	1,0	4,0	50	75	—	—	—	—	2,8	18,2	75	95	10,0	51,5	90	100
МГМГ-34	1,7	3,3	70	75	—	—	—	—	4,0	12,4	85	95	14,0	50,0	95	100
МЭГФ-10	—	—	—	—	0,4	1,5	20	48	1,0	3,7	20	60	2,2	14,0	40	80
МЭГФ-28	—	—	—	—	0,6	6,0	75	80	1,5	15,5	85	92	4,2	51	95	100

с автоускорением, которое наблюдается практически на всем протяжении полимеризации, начиная с ранних стадий и до высоких критических глубин превращения ($\Gamma_{\text{кр}}$), после чего начинается процесс автоторможения. В табл. 2 приведены кинетические параметры полимеризации МТМГ и МЭГФ, полученные на разных стадиях превращения. В каждом ряду олигомергомологов начальные скорости полимеризации, полученные экстраполяцией функции $\frac{w}{[M]} = f(\Gamma)$ к $\Gamma = 0$, предельные ($\Gamma_{\text{пр}}$) и критические глубины ($\Gamma_{\text{кр}}$) увеличиваются с ростом длины олигомерного блока и температуры реакции. Таким же образом изменяется и кажущаяся реакционная способность, описываемая уравнением

$$\frac{w}{[M]} = w_0 + a\Gamma,$$

где

$$a = k_p/k_t^{0.5} w_j^{0.5} [4].$$

Следует отметить, что в отличие от ранее исследованных ОЭА в данном случае постоянство значения a сохраняется до относительно высоких глубин превращения (40–50 %).

Для изученных рядов олигомергомологов наблюдаются закономерности, аналогичные тем, которые были отмечены при полимеризации ОЭА, а именно: возрастание начальной скорости полимеризации с увеличением длины молекулы (а соответственно и вязкости) в результате уменьшения константы обрыва цепи и симбатное изменение $w/[M]$ с изменением гибкости межзузловых олигомерных блоков, т. е. подвижности трехмерного каркаса [3, 7]. Некоторое отклонение от вышеуказанной зависимости $w/[M]$ наблюдается лишь для МТМГ с молекулярным весом 2500. Как видно из рис. 2, а, на средних и больших глубинах превращения, несмотря на то, что $w/[M]$ все время возрастает, она все же остается меньше по сравнению с ее значением для низкомолекулярных олигомеров этого ряда.

По-видимому, при полимеризации вязких олигомеров значительного молекулярного веса, в результате которой образуются трехмерные сетки с небольшой частотой сшивки, соотношение констант роста и обрыва цепи k_p/k_t будет изменяться меньше, чем для более низкомолекулярных олигомеров.

При сравнении кинетических данных, полученных для МТМГ и МЭГФ, видно, что процесс полимеризации олигомеров МТМГ протекает с большей скоростью, чем в случае МЭГФ. В изученном интервале температур для низкомолекулярных олигомеров МЭГФ критическая глубина превращения в ~2 раза, а критическая скорость полимеризации в 3–4 раза меньше, чем для МТМГ (рис. 2, табл. 2).

Величины начальной скорости полимеризации и кажущиеся реакционные способности диметакриловых производных различных классов олигоЭФиров с одинаковой длиной цепи уменьшаются в следующем порядке: простые эфиры, сложные эфиры и формали. На глубоких же стадиях процесса, когда кажущаяся реакционная способность определяется не столько диффузионными процессами, сколько подвижностью трехмерного каркаса, реакционная способность МЭГФ становится заметно выше ОЭА. С целью выяснения зависимости начальной скорости полимеризации от вязкости олигомеров различной природы были измерены их скорости истечения при разных температурах (рис. 3). Судя по полученным результатам, вязкость олигомеров с приблизительно одинаковой длиной олигомерного блока уменьшается в ряду: сложные эфиры, формали, простые эфиры.

Таким образом, при сравнении олигомеров различной химической природы не наблюдается корреляции между вязкостью олигомеров и их начальной скоростью превращения $w/[M]$.

Для обоих исследованных типов олигоЭФиров были определены брутто-энергии активации. На рис. 4 представлены зависимости логарифма приведенной скорости полимеризации от обратной температуры. Вычисленные из наклона этих кривых брутто-энергии активации при нулевой глубине превращения составляют 27,5 и 25,5 ккал/моль для МЭГФ и МТМГ, соответственно. Известно, что брутто-энергия активации выражается уравнением $E = \frac{1}{2} E_i + E_p - \frac{1}{2} E_0$; так как E_i для ПБ равна 30 ккал/моль и для ДАК 30,7 ккал/моль, получаем $(E_p - \frac{1}{2} E_0)$ при нулевой глубине превращения, когда энергия активации

определяется лишь физическим состоянием олигомерной молекулы, равную 10,5 ккал/моль для МТМГ и 12,2 ккал/моль для МЭГФ. Для метилметакрилата и ОЭА величина $(E_p - \frac{1}{2} E_0)$ составляет 4–5 ккал/моль [13, 5], что более чем вдвое меньше величин, найденных для исследованных нами случаев.

Для олигомеров низкого молекулярного веса энергия активации заметно возрастает с увеличением глубины полимеризации; в случае же длинноцепных олигомеров изменение энергии активации очень незначительно (рис. 5). Рост энергии активации с увеличением

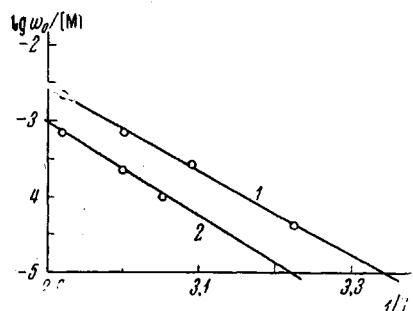


Рис. 4. Линейные анаморфозы $\lg w / [M] - 1/T$ при $T = 0$:
1 — МТМГ-34; 2 — МЭГФ-28

глубины превращения связан, как и в случае ОЭА [8], с повышением жесткости всей системы. Незначительное изменение энергии активации с увеличением глубины полимеризации для олигомеров значительного молекулярного веса объясняется тем, что структурирование в результате образования поперечных связей вносит заметно меньшее изменение в систему, чем в случае низкомолекулярных олигомеров.

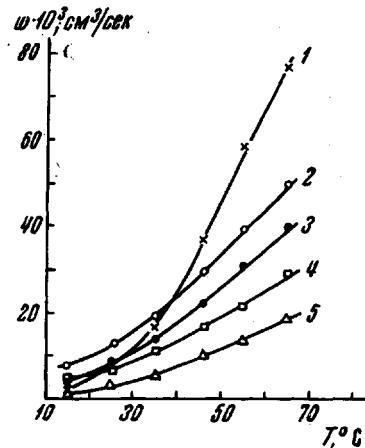


Рис. 3. Зависимость скорости истечения от температуры:
1 — МБФ-2; 2 — МТМГ-18; 3 — МЭГФ-18; 4 — МТМГ-24; 5 — МЭГФ-24

Меньшая частота спивок и большая гибкость межузловых цепей обеспечивает высокую подвижность трехмерного каркаса и, следовательно, обуславливает высокие глубины превращения и незначительные изменения энергии активации.

Следует отметить, что для олигомеров МТМГ и МЭГФ одинакового молекулярного веса кажущаяся реакционная способность, предельная и критическая глубины превращения МЭГФ меньше, чем соответствующие величины, характерные для МТМГ.

Таким образом, для олигомеров с гибкими и относительно длинными молекулами характерны, с одной стороны, высокие реакционная способность, предельная и критическая глубины превращения, возрастающие с увеличением длины олигомерной молекулы, а с другой стороны — завышенные, по сравнению с метилметакрилатом и ранее исследованными ОЭА, энергии активации.

Отмеченные особенности трехмерной полимеризации диметакриловых эфиров олиготетраметиленгликолов и олигоэтиленгликольформалей можно, по-видимому, объяснить, если исходить из предположения, что определяющим фактором при полимеризации таких систем является не физическое состояние отдельной олигомерной молекулы, а наличие упорядоченных «заготовок» в олигомере.

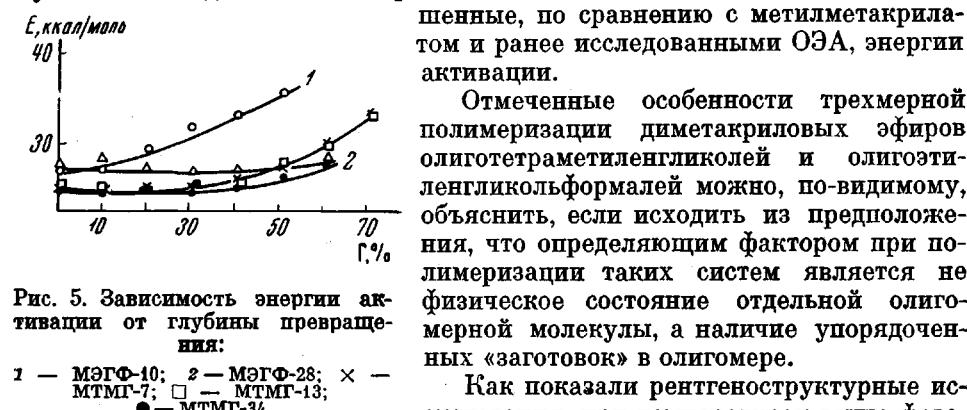


Рис. 5. Зависимость энергии активации от глубины превращения:

1 — МЭГФ-10; 2 — МЭГФ-28; × — МТМГ-7; □ — МТМГ-13;
● — МТМГ-34

вых переходов в олигомерах наблюдается существование некоторого порядка. Благодаря сильному межмолекулярному взаимодействию в олигомерах возникают плоские образования («заготовки»), подвижность молекул в которых затруднена вследствие сильных диполь-дипольных взаимодействий [14]. Прочность и величина таких заготовок возрастает, по-видимому, с увеличением межмолекулярного взаимодействия и молекулярного веса олигомеров.

Наблюдаемые для МЭГФ несколько меньшие, чем у МТМГ, реакционная способность, критические и предельные глубины превращения и повышенные энергии активации связаны, возможно, с большей жесткостью образующейся сетчатой структуры МЭГФ вследствие большего содержания полярных группировок.

Выводы

1. Исследована кинетика полимеризации диметакрилатолиготетраметиленгликолов и диметакрилатолигоэтиленгликольформалей.

2. Показано, что оба типа олигомеров характеризуются высокой реакционной способностью на всех стадиях процесса полимеризации; в обоих случаях достигается высокая глубина превращения. Полимеризационная способность внутри каждого ряда возрастает с увеличением молекулярного веса олигомера.

3. Определены брутто-энергии активации полимеризации, которые оказались выше значений, характерных для метилметакрилата и олигоэфирокрилатов.

4. Высказано предположение, что определяющим фактором процесса полимеризации рассмотренных двух типов эфиров является наличие упорядоченных образований в олигомерах («заготовок»), удовлетворительно объясняющее полученные экспериментальные результаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Ю. М. Филипповская, Ю. М. Сивергин, Высокомолек. соед., 2, 411, 1960.
2. Г. В. Королев, Л. И. Махонина, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 3, 193, 1961.
3. Г. В. Королев, Л. И. Махонина, Т. Я. Кефели, Высокомолек. соед., 4, 1520, 1962.
4. Г. В. Королев, А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Высокомолек. соед., 4, 1654, 1962.
5. Г. В. Королев, Ю. М. Альтер, Л. А. Жильцова, Пласт. массы, 1965, № 3, 9.
6. Г. В. Королев, Диссертация, 1965.
7. Г. В. Королев, Б. Р. Смирнов, Л. А. Жильцова, Л. И. Махонина, Н. Н. Творогов, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А9, 9, 1967.
8. Г. В. Королев, Б. Р. Смирнов, А. Б. Болхогитинов, Высокомолек. соед., 4, 1660, 162.
9. Г. В. Королев, Н. Н. Творогов, Высокомолек. соед., 6, 1006, 1964.
10. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Э. С. Панкова, Высокомолек. соед., А9, 1325, 1967.
11. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Э. С. Мамедова, Высокомолек. соед., А9, 1330, 1967.
12. Г. В. Королев, Авт. свид. 137304; Бюлл. изобретений, 1961, № 7.
13. Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 17, 420, 1953.
14. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, М. Я. Кушнерев, Э. С. Панкова, Э. С. Мамедова, Высокомолек. соед., А10, 2635, 1968.

ABOUT POLYMERIZATION OF DIMETHACRYLATEOLIGOTETRAMETHYLENEGLYCOLES AND DIMETHACRYLATEOLIGOETHYLENEGLYCOLEFORMALES

*A. A. Berlin, A. G. Kondrat'eva, E. S. Pankova,
N. G. Matveeva, E. S. Mamedova*

Summary

Kinetics of polymerization of dimetharylateoligotetramethyleneglycols and dimethacrylateoligoethyleneglycoleformales have been studied in dependence on their molecular weight. Both type of oligomers are highly reactive and their reactivity increases with molecular weight. They can be polymerized to high degrees of conversion. Total activation energies are higher than for methylmethacrylate and other oligoesteracrylates studied earlier. In order to explain the observed polymerization behavior the idea about existence of ordered supermolecular aggregates in the oligomers has been proposed.