

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

## СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 9

УДК 66.095.26:678.744

**СИНТЕЗ И КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬДИМЕТИЛАКРИЛАТА И НЕКОТОРЫЕ  
СВОЙСТВА ЕГО ПОЛИМЕРА**

**Ю. М. Сивергин, Н. Б. Миленская, В. Т. Шашкова,  
А. А. Берлин**

Диэтиленгликольдиметакрилат (в дальнейшем диоксизтилен- $\alpha,\omega$ -диметакрилат или сокращенно МОЭ-2) впервые был получен Будхаузом [1] в 1937 г. переэтерификацией метилметакрилата (ММА), повторенной позднее авторами [2]. Описан синтез МОЭ-2 прямой этерификацией диэтиленгликоля метакриловой кислотой [3] и взаимодействием хлорангидрида метакриловой кислоты с диэтиленгликолем [4].

Первые данные о кинетике полимеризации МОЭ-2 были получены дилатометрическим и гравиметрическим методами [4, 5]; было показано [5], что по ходу полимеризации МОЭ-2 происходит накопление «подвешенных» двойных связей (ПГ) и имеет место реакция циклизации. Поскольку, с одной стороны, в литературе отсутствует информация о значениях кинетических констант, характеризующих процесс полимеризации МОЭ-2, о вязкоупругом поведении полимера МОЭ-2 (в дальнейшем — ПМОЭ-2) при разных температурах и т. п., а с другой — МОЭ-2 находит все более широкое практическое использование (например, в качестве сомономера [6—9] при получении контактных линз [10], искусственных почек [11] и др.), то исследование МОЭ-2 представляло определенный интерес.

**Экспериментальная часть**

**МОЭ-2.** В реакционную колбу помещали 35,37 г диэтиленгликоля, 63,5 г метакриловой кислоты, 170 мл толуола, 0,63 г гидрохинона и 3,94 г *n*-толуолсульфокислоты и кипятили в течение 4 час. После нейтрализации содой и отгонки растворителя продукт-сырец перегоняли в вакууме в присутствии гидрохинона и собирали фракцию, перегонявшуюся при 134° / 2 мм. Толуольный раствор продукта пропускали через колонку с активированным углем и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. После полного удаления растворителя выход продукта составлял 42,5% от теоретич.

Характеристика синтезированного МОЭ-2 приведена в табл. 1. Отсутствие гидрохинона контролировали спектрофотометрически.

Таблица 1

## Физико-химические константы МОЭ-2

Показатели	Найдено	Вычис- лено	Литературные данные
Уд. вес, $d_4^{20}$	1,068	—	1,0821 [2]; 1,070 [3]; 1,0683 [4] 1,0636 [8]
Показатель преломления $n_D^{20}$	1,4595	—	1,4685 [2]; 1,4583 [3]; 1,4595 [4] 1,4592 [8]
Мол. вес	238,3	242,3	—
Число омыления	459,5	463,0	—
Кислотное число	0	0	—
Бромное число	130,5	131,8	—
Т. кип., °C/mm	134/2	—	$\frac{150-152}{7-8}$ [2]; $\frac{82-84}{3,5 \cdot 10^{-2}}$ [3]; $\frac{134}{2}$ [2]; $\frac{126-128}{3}$ [8]

Как видно из табл. 1, значения констант МОЭ-2, по данным различных авторов, довольно противоречивы. Найденные нами значения констант МОЭ-2 удовлетворительно совпадают со значениями, приведенными в работах [4, 8].

Использованная в данной работе методика очистки МОЭ-2 позволила избавиться от ингибитора, что подтверждают приведенные ниже кинетические данные.

Кинетику полимеризации МОЭ-2 исследовали в изотермических и адиабатических условиях. Кинетику изотермической полимеризации изучали термометрическим методом на установке типа УП-1 (конструкции ИХФ АН СССР) с автоматической записью кривой полимеризации [12].

Полимеризацию МОЭ-2 в адиабатических условиях проводили на автоматической установке конструкции ИХФ АН СССР [13].

В качестве инициатора полимеризации применяли дважды переосажденную перекись бензоила и перекись дикумила без специальной очистки.

Температура полимеризации в изотермических условиях составляла 75°, концентрация перекиси бензоила — 0,0103, 0,02575 и 0,0515 моль/л. Начальная температура адиабатической полимеризации — 47,2°, концентрация перекиси бензоила — 0,0103 и 0,002575 моль/л.

Теплота полимеризации ( $-\Delta H_p$ ) была принята равной 13,0 ккал/моль на одну двойную связь [14].

Изменение жесткости МОЭ-2 в процессе полимеризации изучали с помощью прибора РКОП-1Д-М (конструкция ИХФ АН СССР). Принцип работы последнего сводится к регистрации усилия, необходимого для поворота коаксиального цилиндра на заданный угол (деформация сдвига  $\gamma$  была равна 0,016). Поворот осуществляется через рычаг с помощью профильного кулачка, приводимого в движение электродвигателем РД-09. На рычаге укреплен упругий элемент с двумя тензодатчиками, собранными по обычной мостовой схеме. Сигнал записывался с помощью самописца Н-373/3. Чувствительность — 0,037 кГсм/мм.

Исследуемую реакционную массу заливали в пространство между коаксиальными цилиндрами с рифленой поверхностью (для увеличения адгезии) и через каждые 7 сек. записывали усилие; температура полимеризации была равна 75°. По окончании полимеризации на этом же образце *in situ* снимали температурную зависимость вязкоупругого поведения ПМОЭ-2.

Термоокислительную деструкцию ПМОЭ-2 на воздухе исследовали методом термогравиметрии на образцах толщиной 0,5—0,7 мм в изотермических условиях при 197, 229, 250 и 271°; навеска — 130—280 мг, точность взвешивания — 1 мг.

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1, а даны кривые зависимости приведенной скорости полимеризации ( $w/[M]$ ) МОЭ-2 от степени превращения ( $\Gamma$ ) для трех концентраций ПБ при 75°. Для кривых характерно возрастание  $w/[M]$  с самого начала полимеризации, причем до  $\Gamma \approx 15$ —20% наблюдается линейная зависимость  $\frac{w}{[M]}$  от  $\Gamma$ .

Подобное автоускорение с точки зрения теории гель-эффекта [12, 15] объясняется влиянием нарастающей вязкости реакционной системы на элементарные константы полимеризации и, в первую очередь, на величину константы скорости обрыва цепи (заметим, что одним из первых мыслей о влиянии вязкости на процесс полимеризации высказал Джи [16]). Если выполняется известное [17] выражение:

$$\frac{w}{[M]} = \frac{k_p \cdot k_{ii}^{1/2}}{k_o^{1/2}} [I]^{1/2}, \quad (1)$$

то в координатах  $\frac{w}{[M]}$  от  $([I_0]^{1/2})$  должна наблюдаться линейная зависимость.

Действительно, до  $\Gamma \approx 20\%$  (рис. 1, б) точки удовлетворительно ложатся на прямые с разным наклоном, который равен  $k_M = \frac{k_p \cdot k_{ii}^{1/2}}{k_o^{1/2}}$ .

Начиная с  $\Gamma_{krit} \approx 25$ —30%, наблюдается автоторможение, обусловленное возрастанием степени иммобилизации макрорадикалов, что равносильно увеличению скорости линейного обрыва  $w_{0,l} = k_{0,l}[R][Y]$  (2) (где  $[Y]$  — концентрация ловушек) и существенным уменьшением степеней

свободы подвешенных двойных связей (ПГ) типа  $\text{--} \text{C}=\text{C} \text{--}$ , а также падением скорости диффузии мономера.

Из кривой зависимости изменения жесткости реакционной массы по ходу превращения (рис. 1, в) видно, что сопротивление сдвигу ( $M$ -мо-

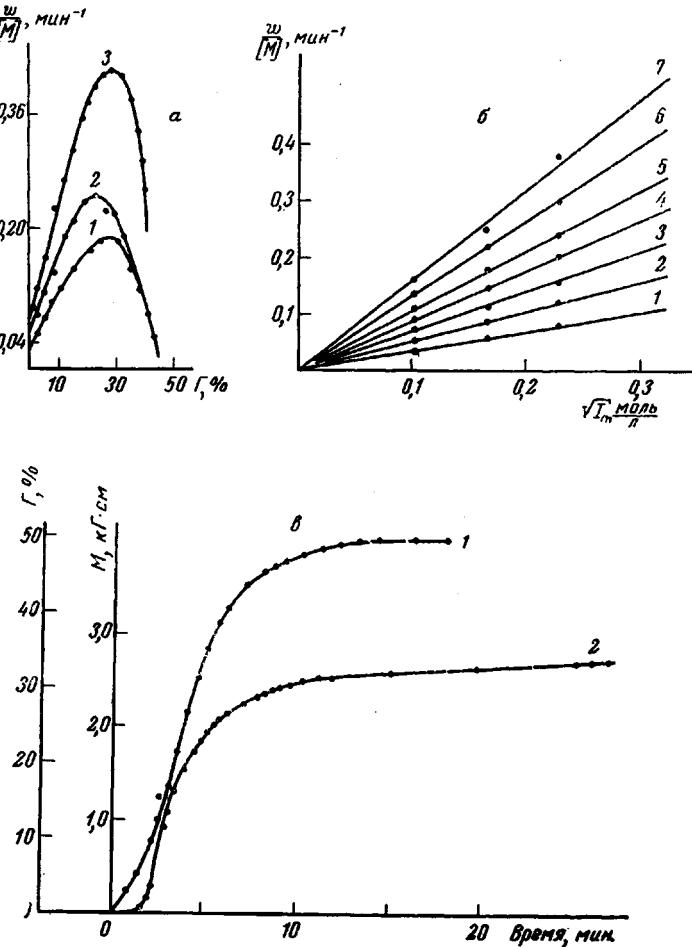


Рис. 1. Кинетика полимеризации МОЭ-2 при 75°, инициатор — перекись бензоила (ПБ)

Зависимость приведенной скорости полимеризации: а — от глубины превращения ([ПБ] (моль/л): 1 — 0,0103; 2 — 0,02575; 3 — 0,0515) и б — начальной концентрации инициатора ( $\Gamma$ , %): 1 — 0, 2 — 2,5, 3 — 5, 4 — 7,5, 5 — 10, 6 — 15, 7 — 20; в — [ПБ] = 0,02575 моль/л; 1 — термометрическая кривая в координатах  $\Gamma$  —  $t$ ; 2 — кривая изменения жесткости МОЭ-2 в координатах момент — время (длина образца 2 см)

мент) резко возрастает приблизительно с  $\Gamma \sim 5\text{--}6\%$ , и характер изменения кривых  $M(t)$  и  $\Gamma(t)$ , в общем, аналогичен.

Исследуя полимеризацию МОЭ-2 гравиметрическим методом, авторы [5] показали, что константа скорости реакции ( $k_{11}$ ) мономера с макрорадикалом 1 типа  $\text{--} \text{C}=\text{C} \text{--}$  в 7,5 раза превышает константу скорости реакции  $k_{12}$  подобного макрорадикала с ПГ. Это приводит к накоплению ПГ по ходу превращения и преимущественному, по сравнению с ПГ, израсходованию мономера.

Действительно, обозначив через  $w_1$  скорость реакции макрорадикала 1 с мономером (т. е.  $w_1 = k_{11}[M][R^\cdot]$  (3, а), а  $w_2$  — с подвешенной двой-

ной связью (ПГ) типа  $\text{[R]}^{\cdot}$ , т. е.  $w_2 = k_{12}[\text{ПГ}][\text{R}]^{\cdot}_1$  (3, б), разделив (3, а) на (3, б) и учитывая, что  $k_{11}/k_{12} = 7,5$ , получим  $\frac{w_1}{w_2} = \frac{7,5[\text{M}]}{[\text{ПГ}]}$ .

Зная  $[\Gamma]$  и  $[\text{ПГ}]$  и приняв  $[\Gamma] \sim [\text{ПГ}]$  (на основании данных работы [5]), можно оценить соотношение скоростей реакций  $w_1$  и  $w_2$ :

$\Gamma, \%$	5	30	45
$[\text{ПГ}], \%$	5	30	45
$[\text{M}], \%$	90	40	10
$w_1/w_2$	135	10	1,7

Это позволяет понять, почему реакция полимеризации прекращается в случае изотермических опытов при  $\Gamma_{\text{пред}} \sim 56-60\%$ . При этой глубине

Таблица 2

Зависимость некоторых кинетических параметров от степени превращения

$\Gamma, \%$	$k_m \cdot 10^2,$	$k_p^2/k_0^{\cdot},$
	$\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{сек}}$	
0	0,58	1,69
2,5	0,87	3,76
5	1,14	6,47
7,5	1,62	13,07
10	1,78	15,78
15	2,18	23,80
20	2,64	34,85

Степень превращения	Режим полимеризации	
	изотермическая полимеризация при $75^\circ$	адиабатическая полимеризация
$\Gamma_{\text{крит}}, \%$	27-30	49-51
$\Gamma_{\text{пред}}, \%$	56-58	82-83

мерной матрицы, что очевидно из сравнения  $\Gamma_{\text{крит}}$  и  $\Gamma_{\text{пред}}$  изотермической и адиабатической полимеризации МОЭ-2 (17).

По наклону прямых в аррениусовых координатах (рис. 2, в) было найдено значение эффективной энергии активации  $E_{\text{эфф}}$ , оказавшееся равным 32,2 ккал/моль (при концентрации перекиси бензоила — 0,0103 моль/л). Поскольку на этой стадии процесса полимеризации выполняются условия, при которых применимо выражение (1), можно легко найти значение разности энергий активации для роста и обрыва цепи ( $E_p - E_0/2$ ). Приняв [18]  $E_{\text{ИПВ}} = 29,6$  ккал/моль, находим, что  $(E_p - E_0/2) = 17,4$  ккал/моль.

При полимеризации МОЭ-2 без введения инициатора значение  $E_{\text{эфф}}$  равно 30,5 ккал/моль, причем, как видно из рис. 2, г, наблюдалась высокая скорость полимеризации МОЭ-2, что, вероятно, обусловлено инициирующим влиянием гидроперекисей и перекисей, образующихся в присутствии следов кислорода [17].

Значение  $E_{\text{эфф}}$  при полимеризации МОЭ-2 в присутствии окислительно-восстановительной инициирующей системы (0,17% гидроперекиси кумола и 0,18% раствора пятиокиси ванадия в трикрезилфосфате) оказалось равным 20,7 ккал/моль, т. е. величина  $(E_p - E_0/2) = 15,7$  ккал/моль при  $E_{\text{ИВ}} = 10$  ккал/моль.

Таким образом, в результате такого обсчета мы приходим к выводу, что значение  $E_p$  в случае МОЭ-2 есть величина порядка 15 ккал/моль, что, примерно, на 10 ккал/моль превышает значение для метилметакрилата.

концентрация мономера приближается к нулю, подвижность двойных связей в виде ПГ резко заторможена (модуль сдвига ПМОЭ-2 равен  $\sim 10^{10}$  дин/см<sup>2</sup>), а коэффициент диффузии небольших молекул в подобной среде равен  $\sim 10^{-17}$  см<sup>2</sup>/сек.

В табл. 2 приведены найденные значения  $k_m$  и вычисленные значения  $k_p^2/k_0^{\cdot}$  (значение  $k_0^{\cdot}$  было принято равным  $2 \cdot 10^{-5}$  л/сек<sup>-1</sup> моль<sup>-1</sup>), а также значения  $\Gamma_{\text{крит}}$  и  $\Gamma_{\text{пред}}$ .

Термокинетические кривые  $T$  от  $(t)$  (рис. 2, а), полученные при адиабатической полимеризации МОЭ-2, обрабатывали таким же образом, как и в случае изотермической полимеризации. По наклону прямых в координатах  $w/[M]$  от  $([I_0]^{1/2})$  (рис. 2, б) находили значения  $k_m$ , которые в адиабатических условиях возрастают также вследствие роста температуры. Повышение температуры приводит к размораживанию полимерной матрицы, что очевидно из сравнения  $\Gamma_{\text{крит}}$  и  $\Gamma_{\text{пред}}$  изотермической и адиабатической полимеризации МОЭ-2 (17).

По наклону прямых в аррениусовых координатах (рис. 2, в) было найдено значение эффективной энергии активации  $E_{\text{эфф}}$ , оказавшееся равным 32,2 ккал/моль (при концентрации перекиси бензоила — 0,0103 моль/л).

Поскольку на этой стадии процесса полимеризации выполняются условия, при которых применимо выражение (1), можно легко найти значение разности энергий активации для роста и обрыва цепи ( $E_p - E_0/2$ ). Приняв [18]  $E_{\text{ИПВ}} = 29,6$  ккал/моль, находим, что  $(E_p - E_0/2) = 17,4$  ккал/моль.

При полимеризации МОЭ-2 без введения инициатора значение  $E_{\text{эфф}}$  равно 30,5 ккал/моль, причем, как видно из рис. 2, г, наблюдалась высокая скорость полимеризации МОЭ-2, что, вероятно, обусловлено инициирующим влиянием гидроперекисей и перекисей, образующихся в присутствии следов кислорода [17].

Значение  $E_{\text{эфф}}$  при полимеризации МОЭ-2 в присутствии окислительно-восстановительной инициирующей системы (0,17% гидроперекиси кумола и 0,18% раствора пятиокиси ванадия в трикрезилфосфате) оказалось равным 20,7 ккал/моль, т. е. величина  $(E_p - E_0/2) = 15,7$  ккал/моль при  $E_{\text{ИВ}} = 10$  ккал/моль.

Таким образом, в результате такого обсчета мы приходим к выводу, что значение  $E_p$  в случае МОЭ-2 есть величина порядка 15 ккал/моль, что, примерно, на 10 ккал/моль превышает значение для метилметакрилата.

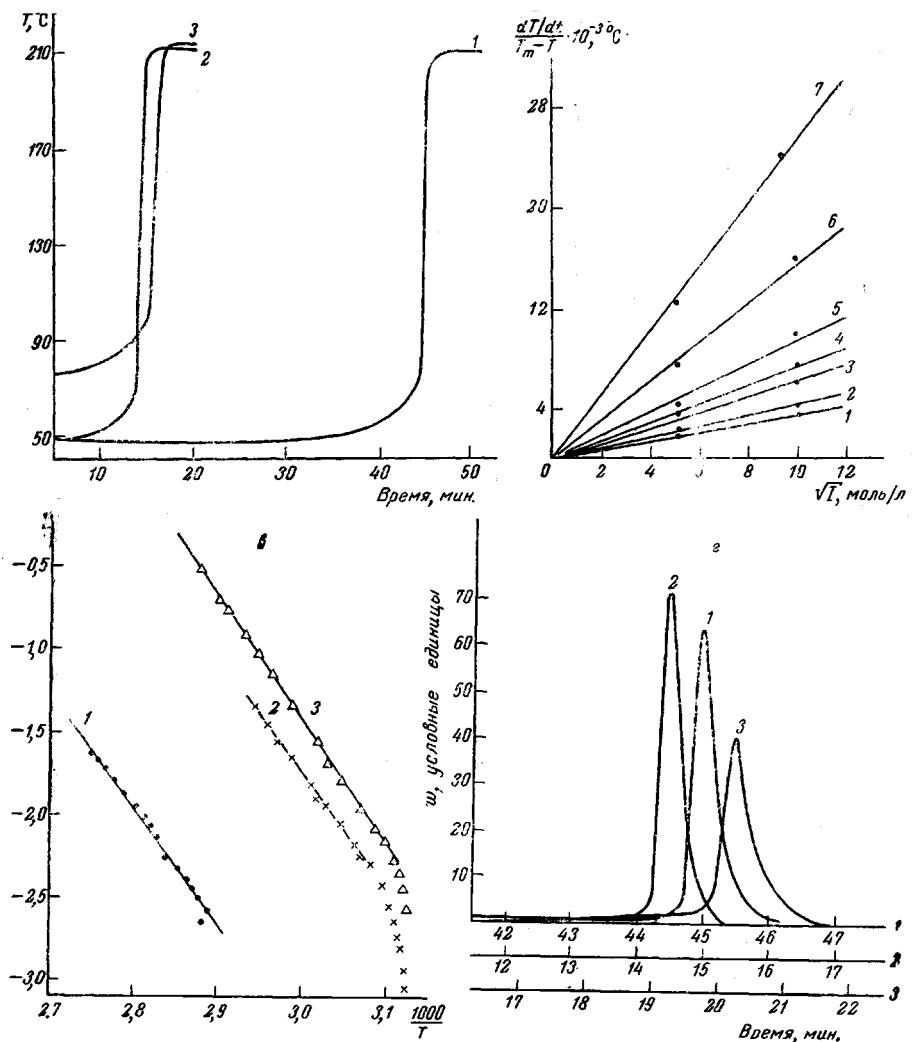


Рис. 2. Полимеризация МОЭ-2 в адиабатических условиях

*a* — Термокинетические кривые  $T - t$ : 1 — 0,002575 моль/л ПБ и 0,103 моль/л перекиси дикумила; 2 — 0,0103 моль/л ПБ; 3 — без инициатора. *б* — Зависимость приведенной скорости полимеризации МОЭ-2 от  $([I_0])^{1/2} \Gamma (\%)$ : 1 — 0,18, 2 — 0,53, 3 — 1, 4 — 1,6, 5 — 2,5, 6 — 3,7, 7 — 5,7. *в* — Зависимость  $\lg k_p$  от  $1/T$  (1 — без инициатора; 2 — 0,002575 моль/л ПБ и 0,103 моль/л перекиси дикумила; 3 — 0,0103 моль/л ПБ). *г* — Зависимость скорости полимеризации МОЭ-2 от времени. Пояснения кривых см. рис. 2, *а*

На рис. 2, *в* обращают на себя внимание точки, относящиеся к начальной стадии полимеризации МОЭ-2 в адиабатических условиях. Эта стадия полимеризации является нестационарной относительно  $[R']$ . Повышенные значения разности  $(E_p - \frac{1}{2}E_0)$  обусловлены, по-видимому, двумя причинами: 1) инициирование в данном случае имеет место как «своей» перекисью, так и введенной перекисью бензоила; в этом случае общепринятый способ вычисления разности  $(E_p - \frac{1}{2}E_0)$  неприменим; 2) необходимы дополнительные затраты энергии для разрушения ассоциативных сил. Высказанное требует, конечно, дополнительной проверки.

Экспериментальное значение отношения теплоты полимеризации к теплоемкости  $(-\Delta H_p / C_p)$  равно 52 700 г·градус/моль.

Определив  $\Gamma_{\text{пред}}$  независимым методом (омыление ПМОЭ-2 с последующим бромированием) и полагая  $(-\Delta H_p) = 26\ 000$  кал/моль, было найдено среднее значение удельной теплоемкости  $C_p = 0,41$  кал/г·градус.

Температурную зависимость вязкоупругого поведения ПМОЭ-2 (рис. 3) исследовали с помощью прибора РКОП-1Д-М на образце полимера, полученного после полимеризации МОЭ-2 *in situ*. Эту зависимость снимали следующим образом: образец нагревали до температуры  $T$ , выдерживали

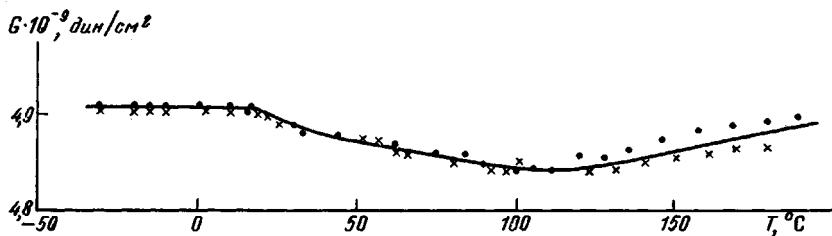


Рис. 3. Температурная зависимость вязкоупругого поведения ПМОЭ-2

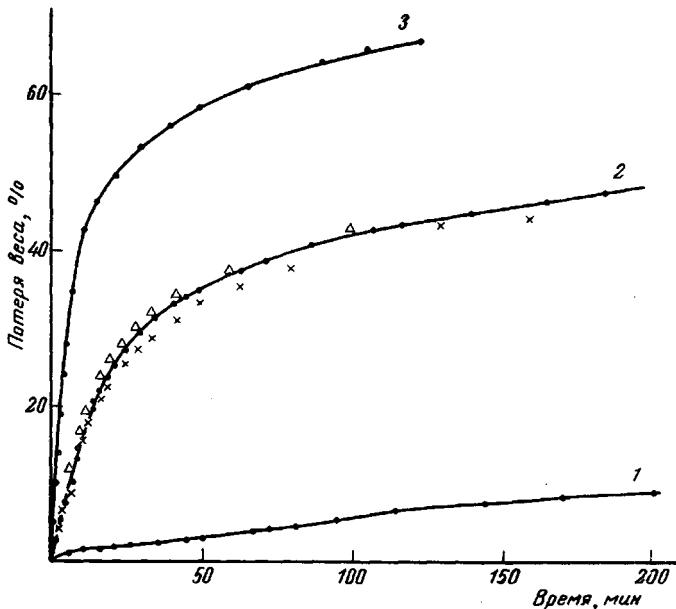


Рис. 4. Термоокислительная деструкция ПМОЭ-2 на воздухе:  
1 — 197; 2 — 250; 3 — 271°

при этой температуре в течение 10—15 мин., а затем нагружали в режиме на сдвиг на приборе РКОП-1Д-М. Скорость деформирования была равна 0,72 мм/мин.

Модуль сдвига вычисляли из выражения [20]:

$$G = \frac{M(R_2^2 - R_1^2)2,45 \cdot 10^6}{\pi \cdot L \cdot R_1^2 \cdot R_2^2 \cdot \alpha}, \text{ дин/см}^2, \quad (4)$$

где  $M$  — момент,  $R_1$  и  $R_2$  — радиусы коаксиальных цилиндров,  $L$  — длина образца,  $\alpha$  — угол сдвига.

Для термомеханической кривой ПМОЭ-2 характерна очень широкая переходная область между стеклообразной и высокоэластической областями, что обусловлено широким спектром времен релаксации в случае ПМОЭ-2. Характеристическая температура  $T_i$ , при которой  $G_i = \frac{G_1 + G_2}{2}$ ,

равна 63°.

Зависимость модуля высокой эластичности  $G_2$  от температуры имеет линейный характер.

На рис. 4 приведены кривые зависимости потери веса [P] образцов ПМОЭ-2, полученные в изотермических условиях, от времени в термо-

окислительных условиях на воздухе. Кроме этого, при  $250^\circ$  для сравнения приведены данные для двух образцов ПМОЭ-2, полученных в адиабатических условиях (образец *A* — крестики, образец *B* — треугольники). Видно, что данные для образцов различной толщины (от 0,5 — до 0,8 мм), полученных в разных режимах, удовлетворительно совпадают друг с другом.

Начальная стадия процесса термоокислительной деструкции ПМОЭ-2 протекает как реакция первого порядка относительно ПМОЭ-2. Константа скорости распада ПМОЭ-2 для этой стадии равна  $k = 1,38 \cdot 10^{10} e^{-32,800/RT}$  сек<sup>-1</sup>.

Полученные значения *E* характерны для процессов, протекающих по радикальноцепному механизму. Температура полураспада  $T_{\frac{1}{2}}$  (т. е.  $[P] = 0,5$  [ $P_0$ ] по истечении 30 мин.), вычисленная в предположении, что весь процесс идет со скоростью распада начальной стадии, составляет  $254^\circ$ .

### Выводы

Кинетика свободно-радикальной полимеризации диоксиэтилен- $\alpha,\omega$ -диметакрилата (МОЭ-2) в блоке определяется гель-эффектом и структурированием и сопровождается закономерностями, характерными для трехмерной полимеризации диметакриловых производных. Образующийся трехмерный полимер обладает высокой жесткостью, причем зависимость модуля сдвига от температуры имеет широкую переходную область. Начальная стадия термоокислительной деструкции полимера МОЭ-2 на воздухе подчиняется реакции первого порядка.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
18 VII 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. J. C. Woodhouse, Engl. pat., 461979, 1937.
2. С. М. Живухин, М. В. Баркова, И. П. Лосев, Ж. общ. химии, 26, 2250, 1956.
3. И. А. Арбузов и др., Ж. прикл. химии, 36, 1833, 1963.
4. А. А. Берлин, Е. Ф. Родионова, А. К. Дабагова. Сб. статей по общей химии, изд-во АН СССР, т. II, 1554, 1953.
5. A. Aso, K. Sadakata, Kogyo Kagaku Zasshi, 63, 188, 1960.
6. J. Janáček, J. Kolařík, Collect. Czechoslov. Chem. Communic., 29, 492, 1964.
7. M. Hlavský, J. Janáček, ibid, 30, 833, 1965.
8. И. Вишняков, Высокомолек. соед., 7, 239, 1965.
9. С. К. Захаров и др., Высокомолек. соед., 7, 1554, 1965.
10. Франц. пат., 1422109, 1965; Chem. Abstrs, 65, 10766, 1966.
11. Англ. пат., 829565, 1960; Chem. Abstrs, 54, 19020, 1960.
12. Г. В. Королев, Диссертация, 1965.
13. Ю. М. Сивергин, А. А. Берлин, Пласт. массы, 1967, № 9, 62.
14. R. M. Joshi, J. Polymer Sci., 56, 313, 1962.
15. E. Trommsdorff, Colloquium on high polymers. Freiburg, B. I. O. S., Final report, N 363, 17, 14/VIII, 1944.
16. G. Gee, Trans. Faraday Soc., 35, 1085, 1939.
17. M. Gordon, Trans. Faraday Soc., 44, 196, 1948; Ю. М. Сивергин, Г. И. Лихтенштейн, А. А. Берлин, Кинетика и катализ, 8, 32, 1967.
18. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.
19. H. Mark, A. V. Tobolsky, Physical chemistry of high polymeric systems, N. Y., 1955, p. 447.
20. H. Goldberg, O. Sandwick, Analyt. Chem., 19, 123, 1947.

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION KINETICS OF  
DIETHYLENEGLYCOLEMETHACRYLATE AND BEHAVIOR OF ITS POLYMER  
*Yu. M. Sivergin, N. B. Mirenskaya, V. T. Shashkova, A. A. Berlin*

### Summary

Dioxiethylene- $\alpha,\omega$ -dimethacrylate (MOE-2) has been synthesized from methacrylic acid and diethyleneglycole. Kinetics of free-radical MOE-2 polymerization in mass have been studied by thermometric method under isothermal ( $75^\circ$ ) and adiabatic conditions in presence of benzoyl peroxide. The rate depends on gel-effect and specific effect of the rising network. Change of rigidity in course of polymerization and temperature variation of the polymer visco-elastic behavior have been studied by shear technique (shear modulus  $G_1 = 4,5 \times 10^9$  din/cm<sup>2</sup>). Initial stage of PMOE-2 thermooxidative degradation is the first order reaction.