

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) ХII

# СОЕДИНЕНИЯ

1970

№ 6

УДК 541.64:678.744

## ТВЕРДОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ β-ОКСИЭТИЛФТАЛИМИДМЕТАКРИЛАТА

*А. Ф. Николаев, С. Я. Желобаева*

К настоящему времени большая часть экспериментального материала по твердофазной полимеризации получена при инициировании реакции радиационным путем. Твердофазная полимеризация мономеров, инициированная различными химическими агентами, изучена недостаточно. Это связано, по-видимому, со сложностью подбора соответствующих систем мономер — катализатор, активных в температурном интервале, при котором мономер находится в кристаллическом состоянии.

Ряд известных инициирующих агентов реакции полимеризации в твердой фазе относится к катионному типу [1—4]. Радикальные инициаторы, такие как динитрил азоизомасляной кислоты и перекись бензоила, использовали при полимеризации акриламида, метакриламида [5], N-винилкарбазола [6], метакриловой кислоты [7], trimетилентриакриламида [8].

Данная работа посвящена изучению полимеризации нового мономера β-оксиэтилфталимидметакрилата (ОЭФИМА) в кристаллическом состоянии в присутствии радикальных инициаторов.

### Экспериментальная часть

Исходные вещества. ОЭФИМА синтезировали по методике [9]; после очистки он имел чистоту 99,8—99,9% (бромид-броматный метод) и т. пл. 101,5—102°.

Инициаторы очищали по соответствующим методикам: динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) по [5], перекись бензоила (ПБ) — по [10], перекись кумиля (ПК) — по [10], ацетилацетонаты марганца и кобальта (AcMn и AcCo) — по [11], трет.бутилперекись (БП) — по [12] и гидроперекись кумола (ГПК) — по [13]. Их физико-химические константы соответствовали литературным данным.

Растворители (метиленхлорид, этанол, ацетон), используемые для растворения, осаждения и определения вязкости растворов полимера, перед употреблением очищали, сушили и перегоняли по известным методикам.

Твердофазную полимеризацию ОЭФИМА проводили в стеклянных ампулах в виде трубок диаметром 4 мм. Загрузку инициатора производили по весу по одному из следующих методов: I — в виде 1,5%-ного раствора в ацетоне, который затем удаляли под вакуумом; II — тщательным смешением мономера и инициатора в запаянной ампуле; III — в виде «затравки» на дне ампулы. Для кинетических исследований применяли первый метод введения инициатора. Заполненные ампулы пять раз подвергали последовательному вакуумированию и заполнению аргоном для удаления кислорода воздуха и затем запаивали. Полимеризацию проводили в ультратермостате, в котором поддерживали температуру с точностью +0,05°.

Выделение полимера после полимеризации осуществляли либо растворением реакционной смеси в метиленхлориде, содержащем гидрохинон, с последующим осаждением в этанол, либо экстракцией непрореагированного мономера ацетоном или спиртом.

Тепловые эффекты, возникающие в процессе твердофазной полимеризации, учитывали на термограммах, получаемых на приборе дифференциально-термического анализа (ДТА), собранном по схеме [14]. В качестве эталона использовали мономер, не содержащий инициатора.

Рентгеноструктурный анализ мономера и полимера ОЭФИМА, тщательно отмытого от мономера, производили при помощи дифрактометра УРС-50И с

К статье А. Ф. Николаева, С. Я. Желобаевой, к стр. 1435

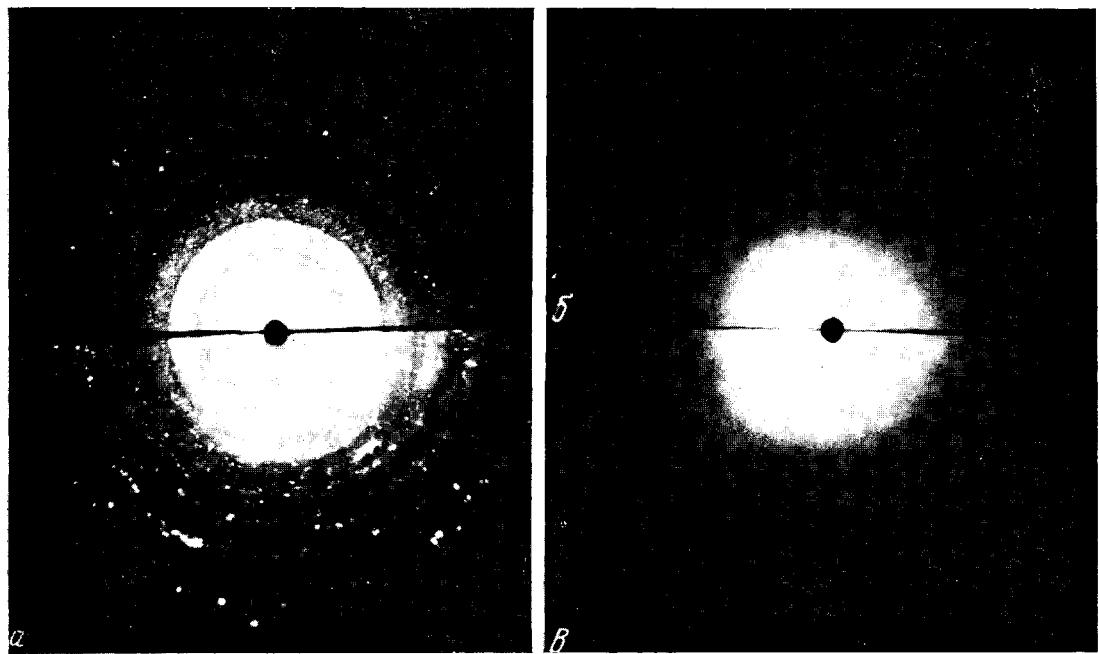


Рис. 5. Дебаеграммы  $\beta$ -оксиэтилфталimidометакрилата (a) и полимера, полученного при  $91^\circ$  (б, в). Конверсия: б — 9; в — 17%

использованием  $\text{CuK}\alpha$  излучения, монохроматизированного никелем; при расстоянии 35 мм и продолжительности экспозиции 30 мин. Дебасграммы снимали на плоскую пленку.

Микроскопические исследования исходных кристаллов мономера и конечных продуктов твердофазной полимеризации проводили на микроскопе «Микрофон-Д». Фотографии испытуемых образцов получены в проходящем свете.

Вязкость растворов полимеров в метиленхлориде определяли в вискозиметре Уббелоде при 20°, а молекулярный вес вычисляли по формуле \*  $[\eta] = 3,62 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,72}$ .

### Результаты и их обсуждение

ОЭФИМА не полимеризуется в кристаллическом состоянии при нагревании до температуры плавления в отсутствие инициатора как в атмосфере аргона, так и воздуха, но при добавлении инициатора образуются высокомолекулярные продукты. Инициированная ДАК реакция полимеризации ОЭФИМА изучена нами при 76, 81, 86, 91 и 96° (рис. 1, а).

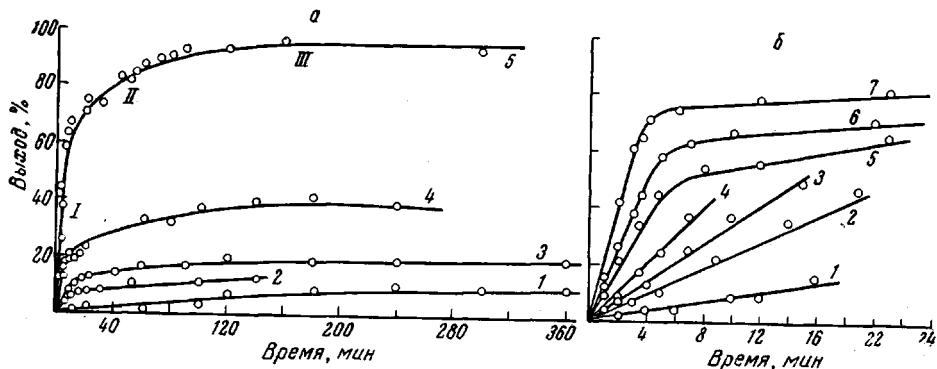


Рис. 1. Зависимость выхода поли- $\beta$ -оксиэтилфталimidометакрилата от продолжительности реакции полимеризации в твердой фазе

а — в присутствии ДАК (0,5% к мономеру) при различных температурах: 1 — 76; 2 — 81; 3 — 86; 4 — 91; 5 — 96°; б — при 96° и различных концентрациях инициатора: 1 — 0,01; 2 — 0,025; 3 — 0,05; 4 — 0,1; 5 — 0,25; 6 — 0,5; 7 — 1,0%

С помощью ДТА было показано, что при твердофазной полимеризации ОЭФИМА максимальное повышение температуры наблюдается в присутствии 1% ДАК и составляет 1,5° при начальной температуре реакции 96°. В остальных опытах температура изменяется менее, чем на 1° и не достигает температуры плавления мономера.

Твердофазная полимеризация ОЭФИМА, инициированная радикальными инициаторами, протекает легко и ее скорость сильно зависит от температуры реакции.

Кривые превращения (рис. 1, а) после достижения определенного выхода имеют склонность к насыщению. На них можно выделить три участка с различными скоростями (рис. 1, кривая 5). На участке I реакция протекает с постоянной скоростью до некоторой критической степени превращения  $Q_0$ , на участке II процесс резко замедляется ( $Q$ ) и на участке III медленно приближается к предельному значению ( $Q_\infty$ ).

Замедляющийся характер твердофазной полимеризации ОЭФИМА и ее прекращение на стадии неполного превращения могут быть обусловлены не столько уменьшением скорости распада ДАК, сколько потерей возможностей роста цепи из-за практического прекращения диффузии молекул мономера к растущей цепи (активным центрам полимеризации) в месте нахождения инициатора.

\* Формула была установлена в результате совместной работы с сотрудниками Института высокомолекулярных соединений АН СССР С. И. Клениным, А. В. Троицкой, Т. Н. Осиповой.

Таблица 1

Скорости полимеризации ОЭФИМА в твердой фазе, рассчитанные для различных участков кинетической кривой  
(Концентрация ДАК — 0,5%)

Температура, °С	Полимеризация в твердой фазе				Начальная скорость полимеризации в дихлорэтане, %/мин.
	скорость полимеризации на начальном участке кинетической кривой, %/мин.	критическая степень превращения $Q_0$ , %	скорость полимеризации на втором участке кинетической кривой $Q$ , %/мин.	пределная степень превращения $Q_\infty$ , %	
76	0,18	1,8	0,04	9,0	1,35
81	0,63	5,0	0,063	—	1,60
86	1,59	10,0	0,10	19,0	2,00
91	4,20	16,5	0,24	40,0	2,35
96	12,70	62,0	0,39	96,0	—

При 96° полимеризация проходит почти до полного превращения мономера, а при 76° максимальный выход составляет только 10%.

В табл. 1 приведены значения скоростей и величин  $Q$ , определенных для различных участков кинетической кривой твердофазной полимеризации ОЭФИМА. Для сравнения указаны начальные скорости полимеризации этого мономера в дихлорэтане.

Значение энергии активации процесса, определенное для начальной стадии, равно 49,0 ккал/моль. Такое высокое значение энергии активации твердофазной полимеризации ОЭФИМА ( $E_{\text{общ}}$  полимеризации в дихлорэтане — 15,9 ккал/моль) может быть обусловлено как высокой энергией активации инициирования (учитывая влияние физических свойств среды на распад инициатора [15]), так и высокой энергией активации реакции роста цепи, зависящей от диффузии мономера к активному центру.

Высокие энергии активации наблюдали при твердофазной полимеризации N-винилкарбазола, инициированной ДАК (40,0 ккал/моль [6]) и триоксана, инициированной I<sub>2</sub> (46,0 ккал/моль [16]).

Из зависимости выхода полимера от продолжительности реакции при различных концентрациях ДАК (рис. 1, б) установлено, что при 96° начальная скорость полимеризации зависит от концентрации инициатора в первой степени ( $[\text{ДАК}] = 0,01\text{--}0,05\%$ ) или в степени 0,6 ( $[\text{ДАК}] = 0,1\text{--}1\%$ ). При 91° порядок по инициатору равен единице в пределах концентрации ДАК от 0,1 до 1%.

Пропорциональность скорости полимеризации концентрации инициатора для твердофазного процесса свидетельствует об отсутствии обрыва полимерных цепей взаимодействием друг с другом. Значение  $n = 0,6$  при больших концентрациях инициатора, возможно, является следствием одновременного протекания би- и мономолекулярного обрыва цепей.

Измерения молекулярных весов полимеров дополняют данные кинетического исследования процесса. С увеличением степени превращения ОЭФИМА молекулярный вес полимера, полученного в любых условиях, непрерывно возрастает. Этот факт согласуется с положением о большой продолжительности жизни активных полимерных цепей и о замедлении реакции обрыва в твердофазной полимеризации. При одной и той же конверсии молекулярный вес убывает с увеличением количества инициатора (рис. 2). При 96° вязкость полимеров сильно уменьшается с увеличением концентрации ДАК от 0,01 до 0,25%, а при дальнейшем увеличении концентрации до 1% происходит более медленное уменьшение молекулярного веса. При высоких конверсиях зависимость  $[\eta]$  от концентрации инициатора приближается к линейной.

Увеличение температуры полимеризации кристаллических мономеров приводит, в большинстве случаев, к возрастанию молекулярного веса по-

лимера при одной и той же конверсии [3], но наблюдались также явления как их независимости [17], так и уменьшения [18]. При полимеризации ОЭФИМА в интервале температур от 76 до 91° молекулярный вес полимера несколько возрастает, а затем уменьшается при 96°. Наблюдаемая зависимость может быть результатом

возрастающего действия таких факторов, как увеличение скорости распада инициатора, приводящего к повышению количества образующихся макромолекул, возрастание подвижности молекул и константы скорости роста, а также увеличение вероятности рекомбинации полимерных радикалов. Указанные факторы могут компенсировать или дополнять друг друга.

Кислород воздуха в реакционной системе влияет как на скорость твердофазной полимеризации ОЭФИМА, так и на молекулярный вес полимера. На начальной стадии реакции при 96° скорость полимеризации ниже при наличии воздуха (2,8% / мин. по сравнению с 12,7% / мин. в аргоне), а на конечной — несколько выше (0,6% / мин. по сравнению с 0,4% / мин.). Присутствие кислорода воздуха не оказывается на величине предельной конверсии, которая достигается, примерно, за 160 мин.

Влияние кислорода на молекулярный вес полимера также двойственно (рис. 3). В начале реакции образуются полимеры с большим молекулярным весом, чем при полимеризации в аргоне, а в дальнейшем — с меньшим. Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что образование активных центров и реакция полимеризации ОЭФИМА начинается в областях, расположенных в большей степени на поверхностях кристаллов и затем распространяется в глубь

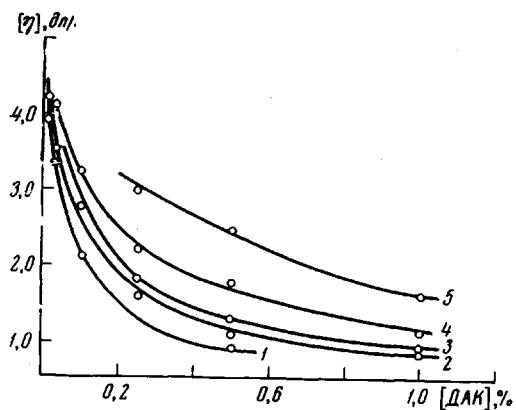


Рис. 2 Зависимость  $[\eta]$  от концентрации ДАК при 96°

Выход, %: 1 — 8; 2 — 15; 3 — 20; 4 — 35; 5 — 60

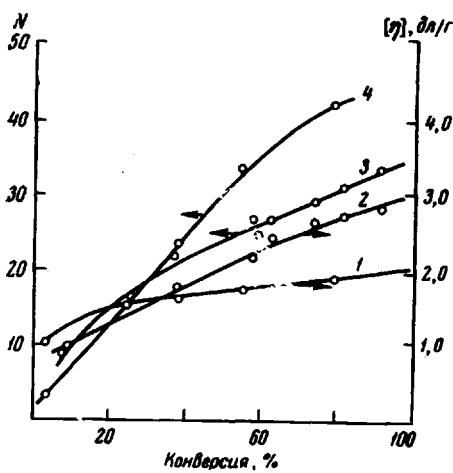


Рис. 3. Зависимость  $[\eta]$  (1, 2) и числа образующихся полимерных цепей ( $N = \text{конверсия} / [\eta]$ ) (3, 4) от конверсии. Температура — 96°, ДАК — 0,5 вес. % 1, 3 — в атмосфере аргона, 2, 4 — на воздухе

кристаллов. Поэтому присутствие воздуха на начальном этапе реакции в большей степени снижает скорость инициирования за счет образования менее активных радикалов, приводит к меньшему количеству (по сравнению с реакцией в аргоне) быстро растущих цепей (реакция распространяется в глубь кристалла). В ходе полимеризации в результате разрушения кристаллической структуры и ее разрыхления возможен доступ кислорода к растущим полимерным цепям и замедление реакции роста вследствие образования менее активных макrorадикалов.

Скорость твердофазной полимеризации ОЭФИМА зависит от распре-

деления и степени дисперсности ДАК в кристаллах мономера. Наибольшая скорость реакции наблюдается тогда, когда инициатор вводится по методу I и наименьшая — по методу III (начальные скорости 12,7; 3,3 и 1,0% /мин. соответственно). Молекулярный вес получаемых полимеров имеет обратную зависимость.

Учитывая физические свойства среды, препятствующие бимолекулярному взаимодействию растущих полимерных цепей, можно ожидать наличия в системе «застрявших» активных центров, способных проявлять пост-эффект. Если полимеризацию ОЭФИМА в твердой фазе провести при 86° (например, в течение 5 час. в присутствии 0,1% ДАК, введенного в виде затравки надно ампулы с выходом полимера 13,5%), а затем верхний слой порошкообразной массы снять и перенести в другую ампулу (в некоторых опытах добавляя свежий мономер), то после вакуумирования и запайки ампулы содержимое быстро полимеризовалось при 96° (выход полимера 83%) и образовывался полимер более высокого молекулярного веса ( $[\eta] = 5,0 \text{ дл/г}$ ), чем при температуре 86° ( $[\eta] = 3,5 \text{ дл/г}$ ).

Изучение влияния размеров исходных кристаллов мономера на его полимеризацию показало, что скорость реакции и молекулярный вес полимера несколько выше при использовании неизмельченных образцов одной и той же партии мономера. Партии мономера, синтезированные в различное время, обнаруживают одинаковую активность при полимеризации в твердой фазе.

**Изменение молекулярного веса полимера с конверсией по высоте загрузки ОЭФИМА**  
(Твердофазная полимеризация в ампуле при 96° в присутствии 0,5% ДАК, вводимого в виде «затравки» на дно ампулы; высота столба 20—40 мм)

Продолжительность реакции, мин.	Суммарная конверсия, %	Слой по высоте столба мономера в ампуле								
		нижний			средний			верхний		
		конверсия, %	$[\eta]$ , дл/г	$M \cdot 10^6$	конверсия, %	$[\eta]$ , дл/г	$M \cdot 10^6$	конверсия, %	$[\eta]$ , дл/г	$M \cdot 10^6$
5	2,33	11,2	1,34	2,239	—	—	—	—	—	—
20	27,5	62,0	3,08	7,079	16,4	3,35	7,943	7,64	3,4	7,943
60	80,0	87,5	3,14	7,244	81,7	3,95	9,772	69,2	4,05	10,23
480	88,3	91,6	3,2	7,413	87,3	4,58	12,020	84,0	5,0	13,80

ОЭФИМА легко полимеризуется в присутствии различных радикальных инициаторов: перекисей бензоила, кумиля, трет.бутила, гидроперекиси кумола, ацетилацетонатов кобальта и марганца. По эффективности твердые инициаторы можно расположить в ряд: ДАК > ПБ > АцМп > ПК (рис. 4).

Важнейшей особенностью твердофазной полимеризации ОЭФИМА в выбранных условиях является его способность почти полностью превращаться в полимер при 96° и частично при более низких температурах от небольшой «затравки» инициатора, вводимой на дно ампулы, и образовывать при этом полимер с высоким молекулярным весом, возрастающим с конверсией и с высотой столба мономера в ампуле (табл. 2).

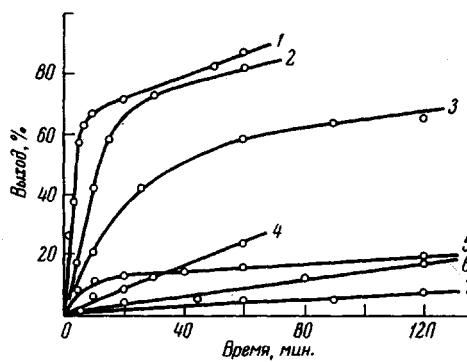


Рис. 4. Полимеризация  $\beta$ -оксиэтилфталимид-метакрилата в твердой фазе при 96° (1—4) и 86° (5—7) в присутствии 0,5 вес.% различных инициаторов: 1, 5 — ДАК; 2, 6 — ПБ; 3, 7 — АцМп; 4 — ПК

Для объяснения этого явления можно выдвинуть предположения как о возможности прорастания полимерных цепей из одного кристалла в другой, так и о наличии диффузии радикалов или молекул инициатора в кристаллы мономера.

Результаты рентгеноструктурного исследования полимеров ОЭФИМА показали, что они являются аморфными, хотя в самом начале реакции при температурах до 91° возможно образование небольшого количества кристаллического полимера (рис. 5, см. вклейку к стр. 1385) \*. Микрофотографии полимерных частиц показывают, что они сохраняют некоторые очертания исходного, но сильно деформированного кристалла.

Данные рентгеноскопического и микроскопического исследований полимеров свидетельствуют о том, что протекание реакции полимеризации ОЭФИМА возможно внутри кристаллической решетки мономера. Полимер ОЭФИМА, синтезированный в твердой фазе, имеет плотность 1,31 г/см<sup>3</sup>,  $n_D^{20}$  1,581, водопоглощение (за 24 часа) — 0,22%, твердость по Бринелю — 18—19 кГ/мм<sup>2</sup>, т. стекл. 127°, т. размягч.—165—170°, теплостойкость по Вика — 137—144°.

### Выводы

1.  $\beta$ -Оксизтилфталимидметакрилат (ОЭФИМА) полимеризуется в твердой фазе в присутствии обычных радикальных инициаторов в интервале температур, близком к температуре его плавления (76—96°). Энергия активации реакции полимеризации составляет 49,0 ккал/моль.

2. На скорость полимеризации ОЭФИМА в твердой фазе влияет температура реакции, кислород воздуха, природа, концентрация и степень диспергирования инициатора в кристаллах мономера. Предельная конверсия мономера в полимер зависит от температуры реакции и при 96° достигает ~ 100%.

3. Молекулярный вес ОЭФИМА возрастает с увеличением конверсии и понижается с увеличением концентрации и степени диспергирования инициатора.

4. Рентгеноструктурные и микроскопические исследования показали, что твердофазный поли-ОЭФИМА является аморфным и имеет одинаковое химическое строение с полимером, полученным в жидкой фазе.

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
26 V 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Окамура, Т. Хигасимура, Т. Мацууда, Kobunshi Kagaku, Chem. High Polymer, 23, 269, 1963; РЖХим, 1967, 3C1, 15; Т. Мацууда, Т. Хигасимура, С. Окамура, Kobunshi Kagaku, Chem. High Polymer, 24, 165, 1967; РЖХим, 1967, 24C260.
2. Э. В. Прут, Н. С. Ениколовая, Высокомолек. соед., А9, 2316, 1967.
3. S. Okamura, E. Kobayashi, T. Higashimura, Makromolek. Chem., 88, 1, 1965.
4. С. Окамура, Е. Кобаяши, Т. Хигасимура, Химия и технология полимеров, 1964, № 1, 115; S. Okamura, E. Kobayashi, Makromolek. Chem., 94, 20, 1966.
5. R. Schulz, G. Renner, A. Heglein, W. Kern, Makromolek. Chem., 12, 20, 1954.
6. F. Tüdos, E. Boros-Gyevi, Proc. Ind. Tihany, Symposium on Radiation Chemie, Budapest, 1967, p. 557.
7. С. Н. Бамфорд, А. Д. Джинканс, И. С. Уорд, J. Polymer Sci., 48, 37, 1960; Химия и технология полимеров, 1960, № 7—8, 92.
8. А. А. Ваншейдт, Р. И. Груз, Ж. прикл. химии, 34, 895, 1961.
9. А. Ф. Николаев, С. Я. Желобаева, Высокомолек. соед., А10, 1801, 1968.
10. В. Карножицкий, Органические перекиси, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 33, 61.

\* Выражаем глубокую благодарность А. В. Сидоровичу за оказание помощи при выполнении этого исследования.

11. Сб. Неорганические синтезы, под ред. Д. И. Рябчикова, Изд-во иностр. лит., 1951; С. Н. Cartfledge, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4416, 1951.
12. В. А. Баландина, Д. Б. Гурвич, М. С. Клещева, А. П. Николаева, В. А. Никитина, Е. М. Новикова, Анализ полимеризационных пластмасс, изд-во «Химия», 1965.
13. H. Noack, S. Lang, Ber., 77, 257, 1944.
14. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, изд-во «Мир», 1966.
15. H. C. Haas, J. Polymer Sci., 55, 33, 1961; J. W. Breitenbach, H. Frittum, J. Polymer Sci., 29, 565, 1956.
16. А. А. Берлин, Л. Н. Кузуб, М. А. Маркевич, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 8, 1204, 1966.
17. G. Hardy, K. Nyitrai, C. Kovacs, N. Fedorova, Acta chim. Acad. scient. hung., 43, 121, 1965.
18. H. Moga wetz, J. D. Rubin, J. Polymer Sci., 57, 669, 1962.

---

SOLID STATE POLYMERIZATION  
OF  $\beta$ -OXYETHYLPHthalimidemethacrylate

A. F. Nikolaev, S. Ya. Zhelobaeva

Summary

Crystalline  $\beta$ -oxyethylphthalimidemethacrylate is polymerized in presence of usual radical initiators to high molecular polymers ( $1.3 \cdot 10^6$ — $13.8 \cdot 10^6$ ). The rate of polymerization and molecular weight (which is increased with conversion) are effected by temperature, oxygen, by nature, quantity and mode of dispersion of initiator in the monomer crystall. The initial polymerization rate (in presence of AIBN) is proportional to its concentrarion in the power 0.6 or 1.0. The activation energy is 49.0 kcal/mole. The limit conversion depends on temperature and equal to ~100% at 96°C. The polymers obtained in solid phase have the same structure as ones obtained in liquid phase and are amorphous.

---