

УДК 541.64 : 542.952

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ

М. М. Могилевич, Н. А. Суханова, Г. В. Королев

Ранее изучено выделение, фракционирование и состав растворимых полимеров олигоэфиракрилатов (ОЭА), образующихся в процессе полимеризации последних в тонких пленках в присутствии кислорода [1]. Известные в литературе [2] сведения о способности к полимеризации растворимых непредельных предсеччатых полимеров (так называемых β -полимеров) носят качественный характер, в связи с чем трудно оценить их роль в формировании сетчатых полимеров.

Задача настоящего исследования — изучение кинетики образования и полимеризационной способности полимеров ОЭА и установление их роли в формировании трехмерных полимеров.

Экспериментальная часть

Исходные ОЭА — диметакрилат-бис-(этиленгликоль)адипинат (МЭА) и тетраметакрилат-бис-(триметилолпропан)адипинат (МТПА); условия их получения, очистка и характеристики приведены в [1]. Полимеризацию ОЭА проводили в пленках на стеклянных подложках в термостате на воздухе при заданной температуре с 0,55% 1,1'-бис-гидроцероксициклогексилперекиси (ГПЦ) и 0,04% нафтената кобальта (НК), считая на металлический кобальт. Характеристики ГПЦ и НК соответствовали указанным в [3].

Полимеризацию прерывали через определенные промежутки времени, и из пленок выделяли экстракцией растворимую часть, которую после отделения непрорагировавшего олигомера и продуктов деструкции (фракция I) разделяли на две широкие фракции (II и III). Во фракции II находились сравнительно низкомолекулярные (степень полимеризации $P_n < 7-8$), слабо разветвленные соединения; фракция III содержит сильно разветвленные, менее насыщенные продукты с P_n от 8—10 и выше [1]. Методики выделения полимеров и их анализа соответствовали [1]. Полимеризацию фракции II проводили с добавкой 0,55% ГПЦ, фракции III — без инициатора (НК не вводили, поскольку он переходит в растворимые полимеры из пленок ОЭА).

Результаты и их обсуждение

Превращение МЭА и МТПА в присутствии кислорода — их окислительную полимеризацию — характеризовали по расходованию двойных связей, образованию трехмерного полимера и содержанию растворимых полимеров (рис. 1, 2). Из рисунков видно, что образование растворимых фракций II и III всегда предшествует формированию трехмерного полимера. Кинетические кривые накопления растворимых продуктов имеют экстремальный характер, причем максимум для фракции II наблюдается ранее, чем для фракции III, а общее количество растворимых продуктов в пленке достигает 40—48 %. Повышение температуры полимеризации (рис. 1) или толщины пленки (рис. 2) приводит к повышению скорости накопления растворимых полимеров и сдвигу максимума на кривых по времени к началу процесса. На глубоких стадиях полимеризации ОЭА происходит практически полное исчерпание растворимых полимеров, за исключением МЭА (100°, 35 мкм, рис. 2, a), растворимые продукты кото-

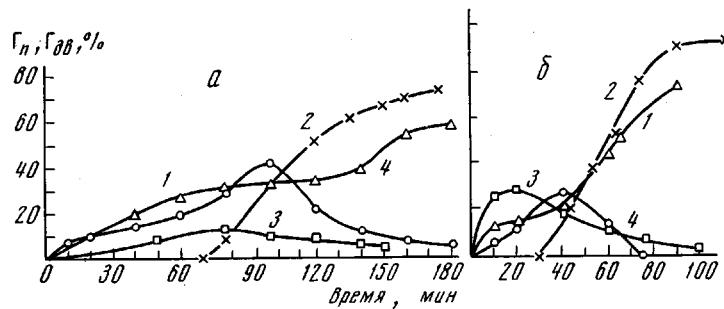


Рис. 1. Полимеризация МТПА в пленках толщиной 35 $\mu\text{м}$ при 65 (а) и 80° (б):

1 — количество прореагировавших двойных связей, 2—4 — выход трехмерного полимера и фракций II, III соответственно; Γ_n и $\Gamma_{\partial\theta}$ — глубины превращения по количеству образовавшегося трехмерного полимера и прореагировавших двойных связей соответственно

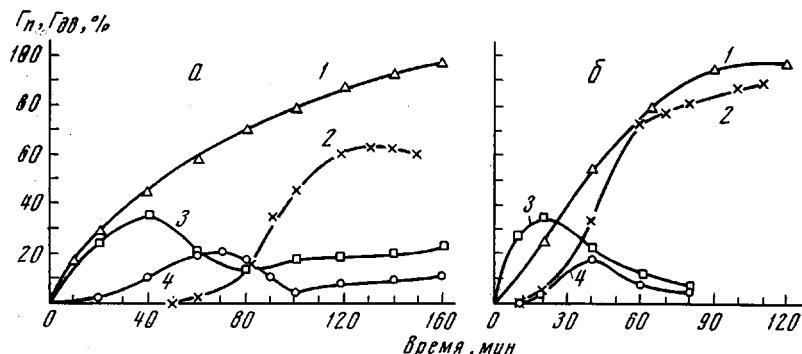


Рис. 2. Полимеризация МЭА при 100° в пленках толщиной 35 (а) и 70 $\mu\text{м}$ (б). Обозначения кривых см. рис. 1

рого утрачивают способность к трехмерной полимеризации ввиду почти полного отсутствия двойных связей.

Судя по характеру кинетических кривых накопления фракций II и III, образования трехмерного полимера и расходования двойных связей (рис. 1 и 2), можно предположить, что трехмерный полимер полностью или, по крайней мере, частично образуется из растворимых полимеров. В этой связи необходимо было отдельно исследовать полимеризационную способность выделенных фракций II и III.

Полимеризацию этих фракций изучали в пленках на воздухе, определяя в ходе процесса содержание трехмерного полимера и изменение концентрации двойных связей.

Представленный экспериментальный материал (рис. 3, 4) позволяет сделать следующие выводы: 1) полимеризационная способность (за меру оценки которой можно принять обратную величину периода индукции, скорость образования и максимальный выход трехмерного полимера) всегда выше в случае III по сравнению с II; 2) как для II, так и для III полимеризационная способность увеличивается при переходе от МЭА к МТПА; 3) как правило, полимеризационная способность II и III, выделенных на более поздних стадиях полимеризации ОЭА, ниже (т. е. в ходе полимеризации ОЭА происходит изменение свойств растворимых промежуточных продуктов в сторону уменьшения их полимеризационной способности; вероятно, это в основном связано с падением ненасыщенности их в результате окисления). Растворимые полимеры МТПА обладают большей ненасыщенностью и разветвленностью [1] — этому можно приписать большую способность к формированию сетчатых структур. Полимеры III по совокупности свойств и строению стоят гораздо ближе к

трехмерному полимеру, чем полимеры II, поэтому, вероятно, достаточно небольшого числа актов взаимодействия, чтобы молекулы III потеряли растворимость и были по этому признаку отнесены к трехмерному полимеру.

Таким образом, удалось показать, что фракции II и III при моделирующих условиях полимеризации исходных ОЭА, действительно способны переходить в трехмерные полимеры. При этом представлялось вероятным, что продукты типа II превращаются в трехмерные полимеры через стадию укрупнения (т. е. превращаясь в полимеры III). Для про-

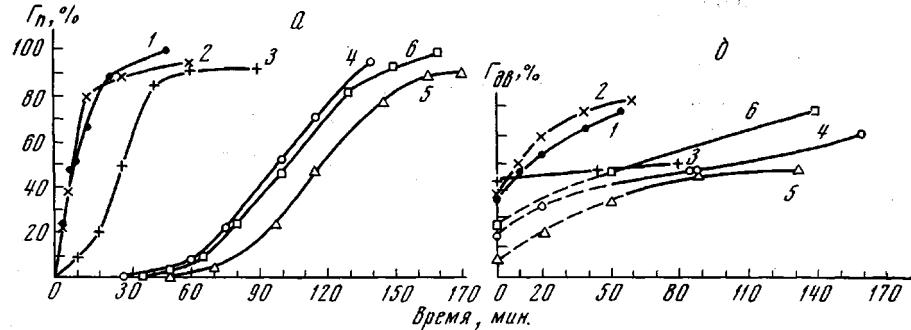


Рис. 3. Полимеризация фракций III (1—3) и II (4—6) на основе МТПА при 65° в пленках толщиной 35 мкм при продолжительности полимеризации 80 (1, 4); 100 (2, 5) и 130 мин. (3, 6): а — по Γ_p ; б — по $\Gamma_{d\bar{v}}$

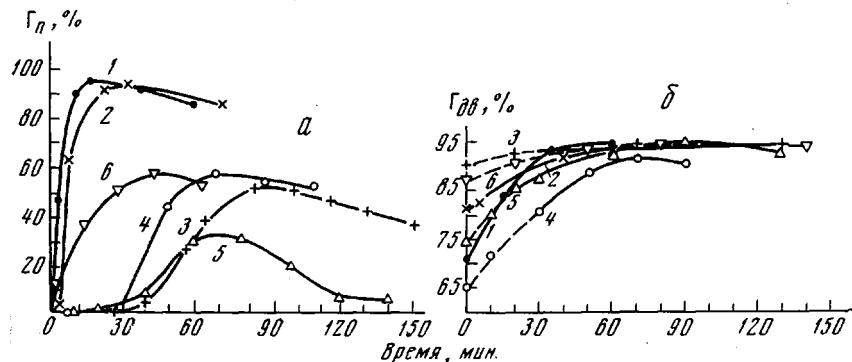


Рис. 4. Полимеризация на воздухе (1—5) и в вакууме (6) фракций III (1—3) и II (4—6) на основе МЭА при 100° в пленках толщиной 35 мкм при продолжительности полимеризации 40 (1, 4), 80 (2, 5) и 100 мин. (6): а — по Γ_p ; б — $\Gamma_{d\bar{v}}$

верки этого предположения было проведено фракционное разделение продуктов полимеризации фракции II в момент времени, соответствующий концу периода индукции (таблица).

Видно, что фракция 3 представляет собой полимер типа III; причем наряду с образованием III в ходе полимеризации II происходит значительное окисление и деструктивный распад II.

По результатам, представленным на рис. 3, 4, можно указать еще на некоторые особенности полимеризации растворимых полимеров ОЭА.

Трехмерной полимеризации II, в отличие от III, предшествует индукционный период, обусловленный присутствием кислорода воздуха (рис. 4, а). Вероятно, высокая вязкость полимера III затрудняет диффузию кислорода в пленку, еще более усугубляя различие в полимеризационной способности II и III.

Обнаружено явление реверсии при образовании трехмерного полимера из II и III на основе МЭА (рис. 4, а). Реверсия обусловлена окислительной деструкцией, генерирующей низкомолекулярные продукты окисления, не способные к полимеризации. Полимеры МТПА также подвергаются оки-

слительной деструкции (таблица), однако продукты распада содержат достаточно двойных связей, и возможность полимеризации не утрачивается практически для всех молекул растворимого полимера, в результате чего выход трехмерного полимера достигает 90–98% (рис. 3, а). Деструкция протекает не только за счет окисления газообразным кислородом в процессе полимеризации, но также и за счет накопления конденсированных кислородсодержащих продуктов (перекисей). Действительно, проведение полимеризации растворимых полимеров в вакууме не устраниет реверсию, хотя значительно уменьшает интенсивность деструктивных процессов:

**Характеристика фракций, образующихся при полимеризации
продукта II на основе МТПА**
(Исходная фракция II получена при 65° в пленке толщиной 35 мкм
за 80 мин.)

| Показатели | Исходная фракция II | Фракции, выделенные из продуктов полимеризации II, 65°, 35 мкм, 50 мин.) | | |
|--|------------------------|--|------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 |
| Выход фракций, % | — | 48,0 | 16,3 | 35,7 |
| Содержание двойных связей, % к исходному олигомеру | 83,5 | 91,7 | 66,2 | 63,4 |
| Перекисное число, г I ₂ /200 г | 1,2 | 1,6 | 1,0 | 2,9 |
| Кислотное число, мг КОН/г | 4,0 | 4,8 | 2,5 | 2,8 |
| Мол. вес | 810 | 535 | 675 | >5000 |
| Привес кислорода, % | 3,27 | 6,00 | 6,43 | 7,63 |

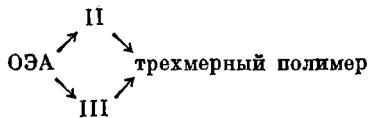
исчезает период индукции, почти удваивается максимальный выход трехмерного полимера (кривые 5 и 6, рис. 4, а). Вклад деструкции за счет перекисей, естественно, зависит как от исходного содержания их в растворимом полимере, так и от кислородного режима полимеризации, определяемого толщиной пленки. Исходное содержание перекисей тем выше, чем на большей глубине полимеризации выделен растворимый полимер.

Совокупность результатов по кинетике окислительной полимеризации ОЭА (рис. 1 и 2) и их растворимых промежуточных продуктов II и III (рис. 3, 4) позволяет сформулировать основные особенности полимеризации с участием кислорода в отличие от блочной полимеризации ОЭА в отсутствие кислорода [2].

При полимеризации ОЭА в отсутствие кислорода длина первичных неразветвленных полимерных цепей, образующихся за счет начальной стадии процесса, имеет порядок 10^3 – 10^4 звеньев. Эти цепи имеют на каждом звене не менее, чем по одной непрореагировавшей («подвешенной») двойной связи, т. е. функциональность образующегося полимера равна 10^3 – 10^4 . Естественно, что появление столь высокофункционального продукта приводит к гелеобразованию уже на самых ранних стадиях полимеризации (расчет точки геля по Флори [4] дает значение глубины полимеризации Γ , соответствующей гелеобразованию $\Gamma < 10^{-3}$). Поэтому не удается выделить растворимый полимер (золь-фракцию) ни при каких практически ощутимых глубинах полимеризации: полимеризационная система при $\Gamma > 10^{-3}$ состоит лишь из двух компонентов: из первичных полимерных цепей (10^3 – 10^4 звеньев), соединенных в сплошную трехмерную сетку (гель-фракция), и исходного олигомера.

В присутствии кислорода длина первичных полимерных цепей метакриловых эфиров падает на один – два порядка; константа скорости обрыва цепи на кислороде превышает 10^6 л/моль·сек, что приводит для концентрации кислорода $\sim 10^{-2}$ – 10^{-3} моль/л, соответствующей растворимости кислорода в ОЭА, к значению длины цепи, близкой к единице. Однако с учетом

регенерации цепи по реакции $\text{RO}_2' +$ метакрильная группа \rightarrow метакрильный радикал расчетная длина цепи превышает 10, что согласуется с экспериментально определяемым молекулярным весом растворимых полимеров [1]. Поэтому точка гелеобразования сдвигается в область больших глубин превращения ($\Gamma = 0,1\text{--}0,6$, рис. 1, 2). При $\Gamma < 0,1\text{--}0,6$ полимеризационная система состоит из исходного ОЭА и растворимых полимеров типа II и III. Молекулярный вес растворимых полимеров возрастает по ходу полимеризации: на ранних стадиях образуется лишь полимер типа II, а затем, на более поздних стадиях появляется значительно более высокомолекулярный полимер типа III. При Γ выше точки гелеобразования возникает нерастворимый трехмерный полимер, а количества полимеров II и III, пройдя через максимум, падают. Наиболее вероятная схема окислительной полимеризации ОЭА следующая:



При этом основное направление превращений: олигомер \rightarrow II \rightarrow III \rightarrow трехмерный полимер. В пользу такого заключения можно привести следующие соображения. В пределах экспериментальной ошибки максимум на кривых накопления II соответствует по времени наибольшей скорости накопления III, а максимум на кривой накопления последнего — наибольшей скорости образования трехмерного полимера. В момент достижения максимальной скорости образования трехмерного полимера скорость расходования двойных связей мала, особенно для МТПА, у которого появляются плато на кривых Γ_{dv} — время (кривые 1, рис. 1). Это означает, что трехмерный полимер образуется не из малых молекул исходного олигомера, а путем соединения друг с другом высокомолекулярных блоков типа полимеров III.

Какая-то часть полимеров III и трехмерного полимера, вероятно, образуется все же непосредственно из олигомера, как это следует из данных ЯМР, результатов элементного анализа [1] и из сопоставления скоростей расходования метакрильных групп и кислорода. Такое направление полимеризации становится, по-видимому, преобладающим на глубоких стадиях превращения, в исследованных случаях с $\Gamma_n \geq 50\text{--}60\%$.

Выходы

1. Изучена кинетика полимеризации олигоэфиракрилатов (ОЭА) в присутствии кислорода по накоплению растворимых и трехмерных полимеров, а также по расходованию метакрильных групп.
2. Установлены особенности полимеризации выделенных фракций растворимых полимеров в условиях, моделирующих окислительную полимеризацию ОЭА.
3. Сформулирован механизм образования трехмерных полимеров при окислительной полимеризации ОЭА.

Ярославский технологический
институт

Поступила в редакцию
20 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Суханова, Диссертация, 1971.
2. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967.
3. М. М. Могилевич, М. И. Архипов, Лакокрасочные матер. и их применение, 1961, № 3, 3.
4. P. I. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.