

УДК 541.64:542.952

## О ПЕРЕДАЧЕ ЦЕПИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИМЕТАКРИЛОВЫХ ЭФИРОВ ОЛИГОТЕТРАМЕТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ

*А. А. Берлин, А. Г. Кондратьева, Н. Н. Творогов*

На модельной системе исследована реакция передачи цепи на олигомерный блок при полимеризации диметакриловых эфиров олиготетраметиленгликоля. Установлено, что вклад реакции передачи цепи в общую схему реакций весьма незначительный и его можно пренебречь. Оценена величина константы передачи цепи на элементарное звено олиготетраметиленоксида.

В работе [1] приведены некоторые результаты кинетики полимеризации диметакриловых эфиров олиготетраметиленгликоля, содержащих простые эфирные связи в олигомерной цепи. Представлялось целесообразным оценить роль реакции передачи цепи на олигомер в общей схеме реакции.

Для этого мы исследовали полимеризацию ММА в присутствии неполимеризующегося аналога диметакрилатолиготетраметиленгликоля — дизобутиратолиготетраметиленгликоля молекулярного веса 3000 с 45 звеньями тетраметиленоксида в олигомерном блоке (ИТМГ). Необходимость замены реальной системы модельной была вызвана тем, что в первом случае образуются нерастворимые сплитые продукты, затрудняющие определение молекулярного веса полимера.

### Экспериментальная часть

ММА очищали обычным способом, описанным в работе [2]. Для очистки ИТМГ, синтезированного по методу [3], его эфирный раствор кипятили с активированным углем и многократно пропускали через колонку, заполненную прокаленной окисью алюминия. После этого растворитель удаляли в вакууме.

Полимеризацию проводили в стеклянных запаянных дилатометрах. Заполнение дилатометров и удаление растворенного в реакционной массе воздуха выполняли на вакуумной установке многократным вымораживанием.

В качестве инициатора использовали перекись бензоила ( $1,4 \cdot 10^{-2}$  моль/л). Предварительно была установлена прямолинейная зависимость  $1/\eta$  образующегося полимера от скорости полимеризации.

Полимеризацию проводили при  $60^\circ$  до глубины превращения 6—8%. Полученный полимеризат растворяли в бензоле. Полимер высаживали прибавлением его бензольного раствора в диэтиловый эфир. Непрореагировавший ММА и ИТМГ оставались в растворе. Полимер, выделенный в виде мелкодисперсного порошка, отфильтровывали и сушили в вакууме до постоянного веса. Вязкость полученных полимеров определяли в растворе в бензоле при  $30 \pm 0,1^\circ$  на вискозиметре Уббелоде.

### Результаты и их обсуждение

Известно, что протекание реакции передачи цепи при отверждении мономеров влияет, главным образом, на степень полимеризации  $\bar{P}$ , если передающий агент не является ингибитором полимеризации. При этом уравнение для выражения средней степени полимеризации имеет вид

$$1/\bar{P} = 1/\bar{P}_0 + \frac{k_{\text{пер}}}{k_p} \frac{[S]}{[M]}, \quad (1)$$

где  $\bar{P}_0$  — степень полимеризации в отсутствие передачи цепи,  $k_{\text{пер}}$  — константа скорости передачи цепи;  $k_p$  — константа скорости роста цепи;  $[S]$  и  $[M]$  — концентрации передатчика цепи и мономера соответственно, моль/л.

$\bar{P}$  нефракционированного ПММА можно определить, вычислив молекулярный вес по формуле [4]

$$[\eta] = 8,69 \cdot 10^{-6} M_n^{0,76}, \quad (2)$$

откуда

$$\bar{P}_n = \frac{\bar{M}_n}{M}, \quad (3)$$

где  $M$  — молекулярный вес мономера.

Как видно из рис. 1, введение ИТМГ в реакционную смесь даже в количестве 13,4 вес.%, в пределах ошибки эксперимента, не влияет на скорость полимеризации MMA, т. е. ИТМГ не ингибитирует реакцию.

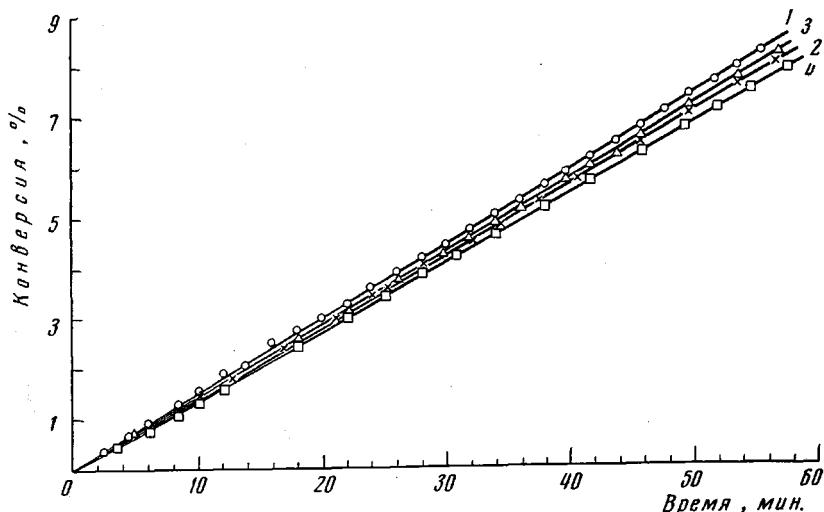


Рис. 1. Полимеризация MMA при 60° в присутствии 0,3% перекиси бензоила с добавками 0 (1); 5,3 (2); 6,6 (3) и 13,2% ИТМГ (4)

Вязкость полимеров, полученных при различных соотношениях концентрации передатчика цепи (ИТМГ) и мономера (ММА), их среднечисленный молекулярный вес и средняя степень полимеризации, вычисленные согласно вышеупомянутым выражениям (2) и (3), представлены в таблице.

Построенная по этим данным зависимость величины  $1/\bar{P}$  от  $[S]/[M]$  с использованием метода наименьших квадратов показана на рис. 2. Отре-

#### Характеристика ПММА, полученного в присутствии ИТМГ

$\frac{[S]}{[M]} \cdot 10^3$	$[\eta], \text{дл/с}$	$\bar{P}_n$	$\frac{[S]}{[M]} \cdot 10^3$	$[\eta], \text{дл/с}$	$\bar{P}_n$	$\frac{[S]}{[M]} \cdot 10^3$	$[\eta], \text{дл/с}$	$\bar{P}_n$	$\frac{[S]}{[M]} \cdot 10^3$	$[\eta], \text{дл/с}$	$\bar{P}_n$
—	1,89 1,92	5050 5210	1,84 1,72	1,74 4,430	4610 4430	2,74 1,67	1,69 4,330	4440 4330	4,92 5,15	1,79 1,82	4790 4710
0,99	2,04 1,97	5680 5380	2,35 1,82	1,59 4,850	4100 4850	3,55 1,77	1,89 4,670	5050 4670	4,92 5,15	1,79 1,82	4710 4180

зок, отсекаемый полученной прямой на оси ординат, в соответствии с уравнением (1), должен быть равен  $1/\bar{P}_0$ . Величина этого отрезка, найденная на основании наших данных, составляет  $1,98 \cdot 10^{-4}$ . Это значение находится в хорошем согласии с результатами определения степени полимеризации MMA, описанными в работе [2]. Наклон прямой соответствует величине  $k_{\text{пер}}/k_p = 0,0029$ . Это суммарная величина, отражающая протекание реакции передачи цепи за счет атомов водорода, расположенных в  $\alpha$ -положении к эфирному кислороду, и H-атомов, находящихся у третичного атома углерода концевых изобутильных групп. Однако, если учесть, что  $k_{\text{пер}}/k_p$  для подвижного водорода изобутильной группы составляет

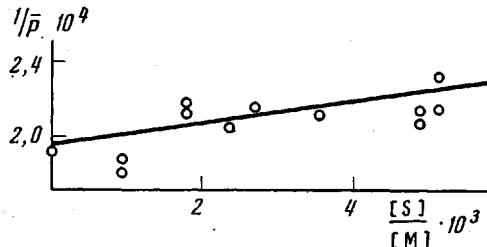
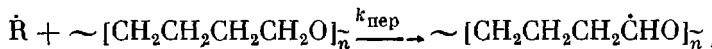


Рис. 2. Зависимость  $1/\bar{P}$  от отношения  $[S]/[M]$  для полимеризации MMA при  $60^\circ$  в присутствии перекиси бензоила

всего  $1,9 \cdot 10^{-4}$  [5] и что их концентрация значительно меньше концентрации водорода  $\alpha$ -метиленовых групп в олигомере, то можно считать, что полученное значение  $k_{\text{пер}}/k_p$  характеризует передачу цепи только на блок олиготетраметиленоксида.

Согласно данным, полученным при изучении окисления политетраметиленоксида [6], реакцию передачи цепи на олигомерный блок при полимеризации диметакриловых эфиров олиготетраметиленгликолов можно представить следующей схемой:



Все атомы водорода метиленовой группы, расположенные в  $\alpha$ -положении к эфирному кислороду, равнозначны относительно полиметилметакрилатного радикала, следовательно, величина  $k_{\text{пер}}/k_p$ , рассчитанная для элементарного звена, будет  $\sim 6,4 \cdot 10^{-5}$ , т. е. она лежит в пределах значения, известного для MMA. Если учесть, что  $k_p$  MMA при  $60^\circ$  равна  $575 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$  [2], то  $k_{\text{пер}}$ , отнесенная к одному звену олиготетраметиленоксида ( $k_{\text{пер}}^{60}$ ) будет составлять всего  $0,039 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ .

Таким образом, приведенные в работе результаты позволяют сделать вывод о том, что и при полимеризации диметакриловых эфиров олиготетраметиленгликолов константа передачи цепи на элементарное звено олигомера не превышает значения, характерного для MMA. Однако, принимая во внимание тот факт, что в олигомере концентрация  $\alpha$ -водородов простой эфирной связи значительно выше концентрации двойных связей, передача цепи на олигомерный блок, не оказывая влияния на скорость полимеризации, должна иметь существенное значение при формировании сетчатых полимеров.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
14 II 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, А. Г. Кондратьева, Э. С. Панкова, Н. Г. Матвеева, Э. С. Мамедова, Высокомолек. соед., A11, 276, 1969.
2. J. L. O'Brien, F. Gornick, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4575, 1955.
3. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Э. С. Панкова, Высокомолек. соед., A9, 1325, 1967.
4. F. G. Fox, J. B. Kinsinger, H. F. Mason, Polymer, 3, 71, 1962.
5. S. Palit, H. Naudi, N. Saha, J. Polymer Sci., 14, 295, 1954.
6. А. Б. Блюменфельд, Б. М. Коварская, Высокомолек. соед., A12, 633, 1970.