

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1977

УДК 541.64:542.952:547.39

СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИМЕТАКРИЛАТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ С *n*-ХЛОРФЕНИЛМЕТАКРИЛАТОМ

*Андреева И. В., Котон М. М., Артемьевна В. Н.,
Кукаркина Н. В., Глумова Т. Д.**

Проведена совместная полимеризация *n*-хлорфенилметакрилата с диметакрилатами этиленгликоля, дифенилолпропана и гидрохинона блочным методом с перекисью бензоила в качестве катализатора. Исследована зависимость скорости полимеризации от количества кислорода воздуха, инициатора и соотношения сомономеров. Показано, что состав сополимеров не меняется с конверсией, а зависит только от соотношения сомономеров. Для пары диметакрилат этиленгликоля – *n*-хлорфенилметакрилата показано, что состав сополимера близок к составу мономерной смеси и во всех соотношениях они образуют азеотропную смесь. Относительные активности их рассчитаны и близки к единице. Сополимеры с конверсией, близкой к 100%-ной, охарактеризованы ТГА и термомеханическими кривыми.

В последнее время в литературе уделяется все большее внимание бифункциональным мономерам: диаллилатным и диакрилатным, их синтезу, очистке и использованию как подшипающих агентов при полимеризации различных виниловых мономеров [1–7]. Подобные мономеры в настоящее время используются, главным образом, в небольших количествах для синтеза ионообменников [8, 9].

В данной работе исследовали диметакрилатные производные этиленгликоля, гидрохинона и дифенилолпропана. Была изучена их совместная полимеризация с *n*-хлорфенилметакрилатом (ХФМА). Присутствие хлора в последнем служило своеобразной «меткой» при исследовании состава сополимеров.

Синтез ХФМА проводили по методике [10]. Диметакрилат этиленгликоля (ДМАЭГ) получали по методике [11]. Чистота продукта, очищенного, как указано в [11], проверенная хроматографически, составляла $\approx 60\%$. Для получения чистого продукта была проведена дополнительная очистка двукратной перегонкой в вакууме. Выход ДМАЭГ – 55%, т. кип. 98–100°/4 тор, n_D^{20} 1,4549. Непредельность 98% (в расчете на две двойные связи). Найдено, %: С 59,89; 60,02; Н 6,86; 6,90; вычислено, %: С 60,06; Н 7,07. Молекулярная масса 198.

Синтез диметакрилата гидрохинона (ДМАГХ) проводили, как указано в [7]. Выход – 61%, т. пл. 84°. Непредельность 102% (в расчете на две двойные связи). Найдено, %: С 68,13; 68,41; Н 5,61; 5,76; вычислено, %: С 68,3; Н 5,69. Молекулярная масса 228. Интересно, что при очистке ДМАГХ перекристаллизацией из этанола температура плавления продукта не повышалась, а понижалась. Так как температура плавления монометакрилата гидрохинона (ММАГХ) значительно выше, чем ДМАГХ, (105–107° и 84° соответственно [7, 12]), было сделано предположение, что диметакриловый мономер загрязнен монометакриловым. С целью проверки этого предположения нами был синтезирован ММАГХ способом, ранее неприменившимся для этого синтеза. Проба смешения ДМАГХ с ММАГХ показала, что смесь этих мономеров действительно плавится при температуре ниже температуры плавления монометакрилата, но выше температуры плавления диметакрилата.

Синтез ММАГХ проводили следующим образом. В трехгорлую колбу, снаженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, загружали 10 г

* В эксперименте принимала участие дипломантка химфака ЛГУ им. А. А. Жданова Т. Д. Глумова.

Характеристики ДМАДП, очищенного разными способами

Метод очистки	Температуры плавления ДМАДП, °С							Анализ, %		
	сыро-го	перекристаллизация				C=C	C	H		
		первая	вторая	третья	четвертая					
По [8] Дополнитель- ная NaOH Сублимация исходного ди- фенилолпропана	42–55 58–59	57,3–60 58–61	57–59,2 59–60	57–60,7 59,5–61	59–60,8 60–61,5	100 102	76,46; 76,81 75,69; 75,44	6,85; 6,75 6,60; 6,84		
	53–56	55–60	59,5–60	59,7–60	60–61,7	100	75,55; 75,51	6,76; 6,62		

(0,25 моля) едкого натра, растворенного в 190 мл воды; раствор охлаждали до 6°, добавляли 22 г (0,2 моля) гидрохинона, после растворения последнего прикашивали 20,9 г (0,2 моля) свежеперегнанного хлорангидрида метакриловой кислоты, температура бани при этом была 3°. По мере прикашивания хлорангидрида образовывался осадок. После прибавления всего метакрилхлорида реакционную массу перемешивали еще 1,5–2,0 часа при комнатной температуре. Осадок отфильтровывали и промывали водой до нейтральной рН. Продукт реакции перекристаллизовывали из петролейного эфира, т. пл. 109–110°, выход — 30%. Анализ на непредельность — 106% (в расчете на одну двойную связь). Найдено, %: С 67,55; 67,38; Н 5,73; 5,87; вычислено, %: С 67,4; Н 5,62. Молекулярная масса 178.

Диметакрилат дифенилолпропана (ДМАДП) был получен по двум методикам [7, 8]. Однако, если ДМАГХ получался достаточно хорошо по методике [7], то ДМАДП представлял собою вязкую тягучую белую массу, очистка которой была чрезвычайно затруднена. Мономер, полученный по методике [8], был более кристалличен и очищался многократными перекристаллизациями из спирта. Мы усовершенствовали методику очистки ДМАДП тем, что продукт непосредственно после синтеза промывали раствором щелочи (5–10%), после чего требовалась только однократная перекристаллизация. Кроме того, если очищать ДМАДП щелочным раствором, то для исходного дифенилолпропана рекомендуемая в литературе [13] предварительная сублимация, требующая больших временных и энергозатрат, становитсяunnенужной (таблица). Выход чистого ДМАДП — 48%, т. пл. 61°, анализ на непредельность — 103% (в расчете на две двойные связи). Найдено, %: С 76,01; 76,05; Н 6,77; 6,66; вычислено, %: С 75,8; Н 6,59. Молекулярная масса 364.

На ИК-спектрах диметакрилатных мономеров видны полосы поглощения в области 1720–1750 см^{-1} (сложноЕирная груша), для бисфенольных 1510 и 1615 см^{-1} (бензольное кольцо) и 1640–1645 см^{-1} ($-\text{C}=\text{C}-$) для этиленгликольного 1450 ($-\text{CH}_2-$) и 1670 см^{-1} ($-\text{C}=\text{C}-$). Группа $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3$ ДМАДП поглощает в области 1215–1195 см^{-1} .

Сополимеризация диметакрилатных производных с ХФМА проводили в блоке ампульным методом с перекисью бензоила в качестве инициатора в отсутствие кислорода воздуха.

Исследование зависимости скорости сополимеризации от количества кислорода воздуха, инициатора и соотношения сомономеров было проведено с ХФМА, содержащим 1,3% примеси исходного *n*-хлорфенола. Экспериментальные данные для уравнения состава сополимера и полимера со 100%-ной конверсией были получены с ХФМА, содержащим 0,7% примеси *n*-хлорфенола.

Исследование зависимости скорости сополимеризации от количества инициатора показало, что реакция подчиняется общим закономерностям для свободно-радикальных процессов, т. е. с увеличением количества инициатора скорость полимеризации увеличивается.

Интересное явление наблюдалось при исследовании зависимости скорости сополимеризации ХФМА с ДМАЭГ от количества кислорода воздуха (рис. 1). На воздухе полимеризация практически не проходит, но следы кислорода инициируют полимеризацию. Из литературных данных [14] известно, что при проведении полимеризации на воздухе кислород полностью подавляет реакцию полимеризации олигоэфиракрилатов, в то время как небольшое количество кислорода в полимеризационной среде не препятствует протеканию полимеризации. Видимо, при сополимериза-

ции ДМАЭГ с ХФМА небольшое количество кислорода не только не препятствует полимеризации, но даже увеличивает ее скорость. Однако полимеризация в присутствии следов кислорода, количественно не контролируемых и, как правило, в каждой ампуле различных, приводила к невоспроизводимости результатов, что заставило нас все дальнейшие работы проводить при наиболее полном удалении кислорода.

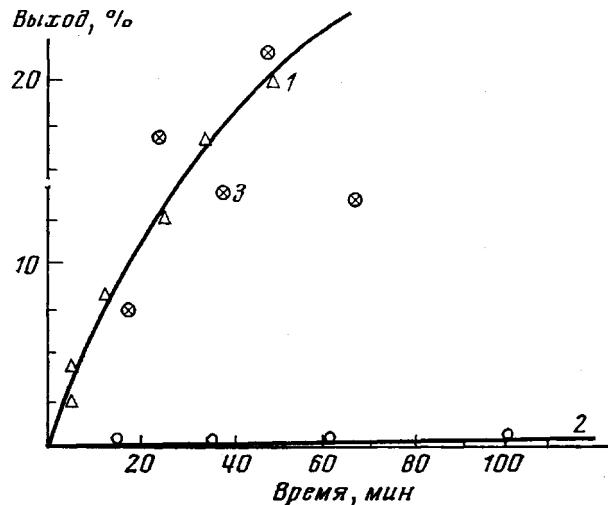


Рис. 1. Зависимость выхода от времени при сополимеризации ХФМА с ДМАЭГ в соотношении 80:20 при различных количествах кислорода воздуха (0,1 мол.% ПБ, 80°): 1 — вакуум, замораживание, вакуум, продувка аргона, вакуум; 2 — на воздухе; 3 — вакуум, продувка аргона, вакуум

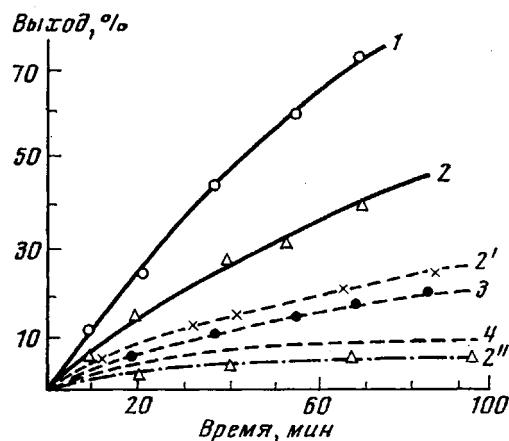
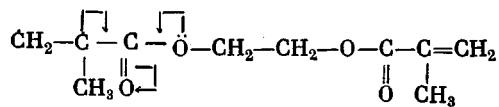


Рис. 2. Зависимость выхода от времени при сополимеризации от соотношения сомономеров (0,1 мол.% ПБ, 80°):

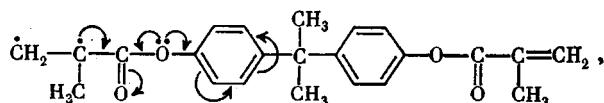
1, 2 — ХФМА:ДМАЭГ; 2', 3, 4 — ХФМА:ДМАДП; 2'' — ХФМА:DMAGX; 1 — 50:50; 2 — 2'' — 80:20; 3 — 90:10; 4 — 95:5

При исследовании зависимости скорости полимеризации от соотношения сомономеров (рис. 2) установлено, что с увеличением доли диметакрилатного компонента скорость полимеризации увеличивается независимо от природы диметакрилатного компонента. Однако из сравнения скоростей сополимеризации для различных пар сомономеров (рис. 2, кривые 2—2'') совершенно очевидно, что по реакционной способности

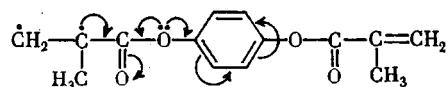
диметакрилатные радикалы можно расположить в следующий ряд: ДМАЭГ > ДМАДП > ДМАГХ, т. е. с увеличением эффекта сопряжения скорость полимеризации уменьшается. Алифатический остаток этиленгликоля, не обладающий мезомерным эффектом, обеспечивает наивысшую скорость полимеризации



Дифенилолпропан, в котором сопряжение между кольцами разрывается тетраэдрическим углеродом



оттягивает электрон менее, чем гидрохинон — классический случай сопряжения, дающий наименьшую скорость полимеризации



Тот же ряд реакционной способности диметакрилатных сомономеров прослеживается и при сравнении их разностей между найденным содер-

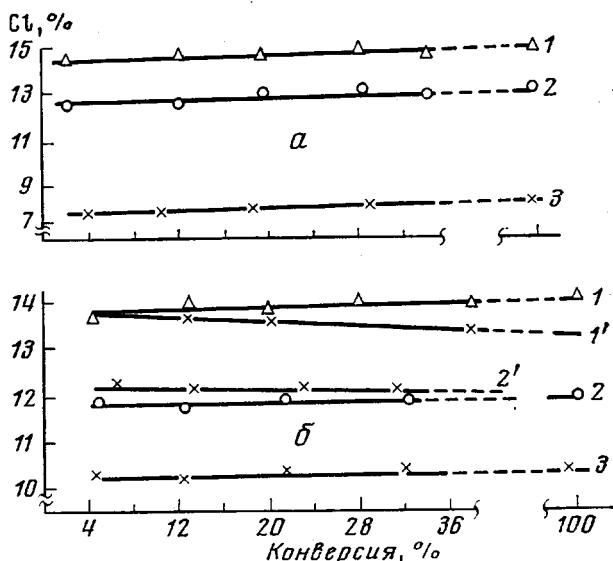


Рис. 3. Зависимость содержания хлора в сополимерах ХФМА : ДМАЭГ (а) и ХФМА : ДМАДП (б, 1, 2, 2', 3) и ХФМА : ДМАГХ (б, 1') от конверсии при различных соотношениях сомономеров (80°):

а — 50:50 (1), 80:20 (2), 90:10 (3); б — 1, 1' — 80:20; 2, 2' — 90:10 (2' при 70°), 3 — 95:5

жанием хлора в полученных сополимерах и вычисленным в соответствующей мономерной смеси: 1,0—1,5 для ХФМА — ДМАЭГ, 0,5 для ХФМА — ДМАДП, 1,5 для ХФМА — ДМАГХ.

Была исследована зависимость состава сополимеров от времени реакции (рис. 3). При этом показано, что с увеличением конверсии состав сополимера не меняется. Состав сополимера не зависит и от темпера-

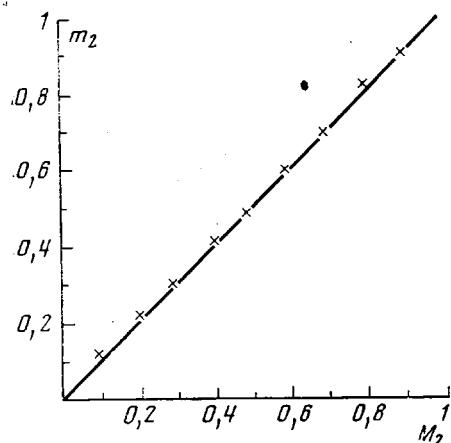
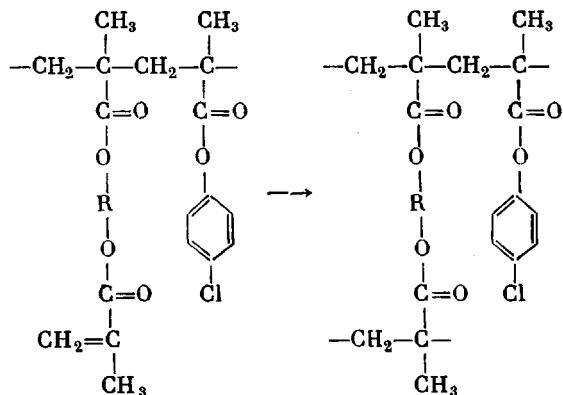


Рис. 4. Зависимость содержания ДМАЭГ в сополимере m_2 от его содержания в мономерной смеси M_2 для системы ХФМА : ДМАЭГ

винильной связи. Однако из факта постоянства количества хлора в процессе полимеризации следует, что спшивка полимерных цепей происходит не с помощью ХФМА, а только при раскрытии второй двойной связи диметакрилатов, т. е. сначала происходит сополимеризация, а затем раскрытие боковой двойной связи



Проведенное исследование состава сополимера ДМАЭГ с ХФМА в зависимости от соотношения сомономеров от 0 до 100% дает почти прямую линию (рис. 4), что свидетельствует об азеотропности полученного сополимера, т. е. константы сополимеризации ХФМА и ДМАЭГ должны приближаться к единице. Расчет констант сополимеризации для мономеров ХФМА (M_1) и ДМАЭГ показал, что $r_1=1,02\pm 0,05$, для ДМАЭГ $r_2=1,04\pm 0,05$.

Состав мономерной смеси также мало отличается от состава сополимеров и для других пар мономеров (см. выше). Если это так, то азеотропность полученных сополимеров, по-видимому, можно объяснить одинаковой химической природой сомономеров; сополимеризуются эфиры метакриловой кислоты, т. е. реакционные способности диметакрилатных и монометакрилатных мономеров (но не радикалов) одинаковы.

Для еще растворимого сополимера ХФМА : ДМАЭГ с конверсией 5% методом ГПХ было определено ММР. Как показывают данные рис. 5, сополимер при низких степенях конверсии обладает полидисперсностью гораздо более высокой, чем гомополимер при степени конверсии 10%.

туры реакции (рис. 3, б). Как далее будет подтверждено, состав сополимера меняется только с изменением соотношения сомономеров.

В литературе было высказано предположение [15], что при сополимеризации диметакрилатных производных с виниловым мономером сначала происходит раскрытие одной двойной связи диметакрилата, т. е. образование линейного полимера, а затем подшивка второй двойной связи виниловым мономером. Согласно нашим экспериментальным данным образование линейного полимера происходит только на малых глубинах конверсии. При конверсии 10–15% полимер уже становится нерастворимым, т. е. происходит межмолекулярная спшивка по второй

винильной связи. Однако из факта постоянства количества хлора в процессе полимеризации следует, что спшивка полимерных цепей происходит не с помощью ХФМА, а только при раскрытии второй двойной связи диметакрилатов, т. е. сначала происходит сополимеризация, а затем раскрытие боковой двойной связи

Проведенное исследование состава сополимера ДМАЭГ с ХФМА в зависимости от соотношения сомономеров от 0 до 100% дает почти прямую линию (рис. 4), что свидетельствует об азеотропности полученного сополимера, т. е. константы сополимеризации ХФМА и ДМАЭГ должны приближаться к единице. Расчет констант сополимеризации для мономеров ХФМА (M_1) и ДМАЭГ показал, что $r_1=1,02\pm 0,05$, для ДМАЭГ $r_2=1,04\pm 0,05$.

Состав мономерной смеси также мало отличается от состава сополимеров и для других пар мономеров (см. выше). Если это так, то азеотропность полученных сополимеров, по-видимому, можно объяснить одинаковой химической природой сомономеров; сополимеризуются эфиры метакриловой кислоты, т. е. реакционные способности диметакрилатных и монометакрилатных мономеров (но не радикалов) одинаковы.

Для еще растворимого сополимера ХФМА : ДМАЭГ с конверсией 5% методом ГПХ было определено ММР. Как показывают данные рис. 5, сополимер при низких степенях конверсии обладает полидисперсностью гораздо более высокой, чем гомополимер при степени конверсии 10%.

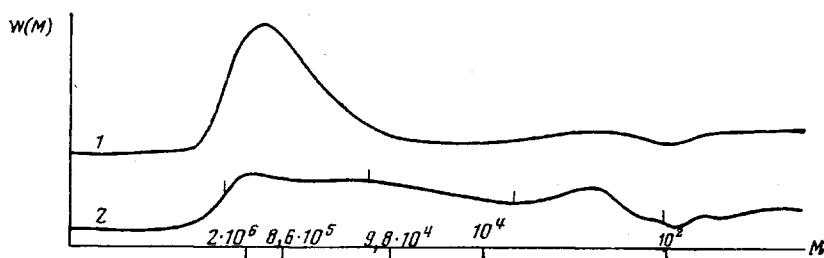


Рис. 5

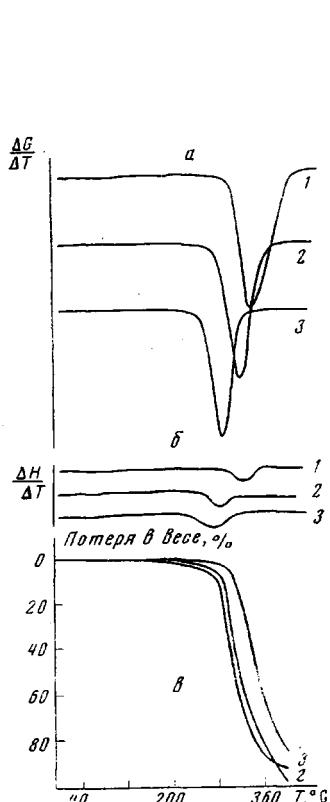


Рис. 6

Рис. 5. ММР для сополимера ХФМА:ДМАДП=80:20 (2) 0,1% ПБ при 70° и ПХФМА (1)

Рис. 6. ТГА образцов сополимеров ХФМА:ДМАДП (1), ХФМА:ДМАЭГ (2), ХФМА:ДМАГХ (3) при соотношении сомономеров 80:20: а - ДТГ, б - ДТА, в - ТГ

Рис. 7. Термомеханические кривые для образцов сополимеров с различными диметакрилатными компонентами при соотношении сомономеров:

1-1'' - 99:1; 2 - 95:5; 3-3'' - 90:10; 4, 4' - 80:20; 1, 3, 4 - ХФМА:ДМАЭГ; 1', 2, 3' - ХФМА:ДМАДП; 1'', 3'', 4'' - ХФМА:ДМАГХ

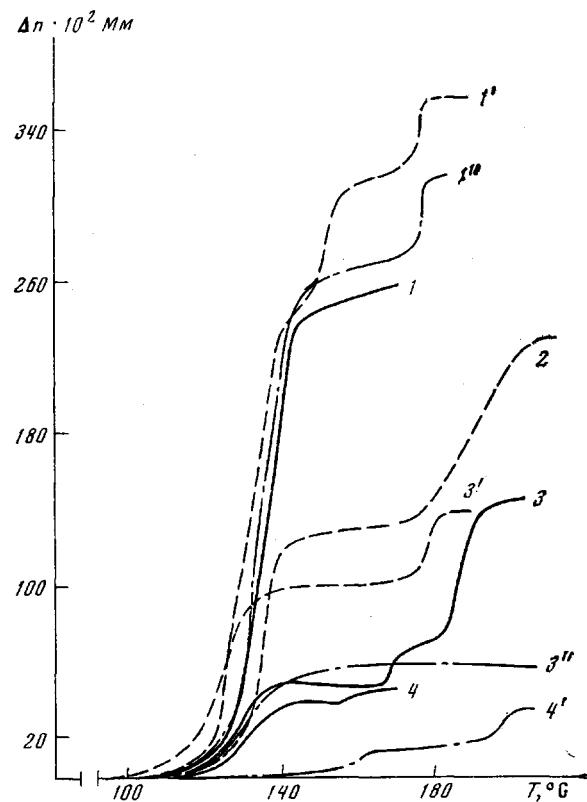


Рис. 7

ММР для сополимера высокой степени конверсии определить невозможно из-за его нерастворимости.

Полученные полимеры с конверсией, близкой к 100%, были охарактеризованы ТГА и термомеханическими кривыми. Найдено, что 5%-ная потеря в весе наступает при 260, 270 и 300°, 10%-ная потеря в весе – при 280, 290 и 315° и максимальное разложение – при 300, 330 и 340° для сополимеров с диметакрилатами гидрохинона, этиленгликоля и дифенилпропана соответственно (рис. 6).

Как показывают термомеханические кривые (рис. 7), температура стеклования увеличивается с увеличением доли диметакрилатного компонента в сополимере, т. е. с увеличением спивки. Одновременно переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое становится более размытым, а плато понижается. Второй переход на термомеханической кривой не является переходом в вязкотекучее состояние, а характеризует разрушение образца, а иногда и деструкцию полимера. При сравнении результатов, приведенных на рис. 7, при использовании различных диметакрилатных производных, очевидно, что наибольшей жесткостью обладают сополимеры с ДМАДП, что и следовало ожидать, имея в виду жесткость молекулы самого дифенилолпропана.

Авторы приносят глубокую благодарность Ю. Н. Сазанову, С. К. Захарову и П. П. Нефедову за помощь, оказанную при исследовании полимеров.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 XII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. Sivergin, N. B. Mirenskaja, V. T. Schaschakova, T. Ja. Kefeli, Kinetics and mechanism of polyreactions, v. 3, Budapest, 1969, p. 215.
2. Б. Н. Бондарюк, М. А. Коршунов, И. Г. Сумин, В. И. Шитков, В. Л. Киселев, Л. А. Морозов, В. М. Мелехов, Н. Г. Меркушева, В. В. Лепилина, Е. И. Пеньков, В. И. Семанов, Авт. свид. 289083, 1968; Бюлл. изобретений, 1971, № 1.
3. H. Kämmerer, Makromolek. Chem., 164, 25, 1973.
4. H. Kämmerer, K. Mück, Makromolek. Chem., 129, 125, 1969.
5. N. Ogata, C. Azuma, J. Polymer Sci., 9, A-1, 1759, 1971.
6. N. Ogata, C. Azuma, Polymer J., 4, 628, 1973.
7. Е. М. Лукина, Авт. свид. 327163, 1970; Бюлл. изобретений, 1972, № 5.
8. Б. Н. Трушин, А. Б. Даванков, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A9, 1140, 1967.
9. Б. Н. Трушин, А. Б. Даванков, Химия и химическая технология, Кузбасский политехнический институт, Сб. трудов № 26, Кемерово, 1971, стр. 226.
10. И. А. Арбузова, Л. И. Медведева, С. А. Плоткина, Ж. общ. химии, 26, 1127, 1956.
11. А. П. Григорьев, Практикум по технологии полимеризационных пластических масс, «Высшая школа», 1964, стр. 140.
12. J. Brzesz, K. Daukes, J. Chem. Soc., C, 1970, 645.
13. Г. М. Дугачева, С. И. Попурый, А. Г. Анискин, Пласт. массы, 1976, № 1, 70.
14. М. М. Могилевич, Г. А. Суханов, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., A17, 2487, 1975.
15. З. И. Москва, Б. Н. Трушин, В. А. Лиггинов, Л. В. Храмцова, Сб. трудов Кузбасского политехнического института, Кемерово, 1971, № 34, 70.