

ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИМЕТАКРИЛАТА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

**Тюленева И. Л., Болдырев А. Г., Шефер И. А.,
Ростовский Е. Н., Кувшинский Е. В.**

При полимеризации полифункциональных мономеров образуются разветвленные и пространственно-сшитые продукты, несущие на себе свободно-радикальные группы, локализация которых создает большие затруднения их взаимному сближению и гибели. Поэтому в полимеризационной смеси накапливается большое количество свободных радикалов [1, 2]. При расшифровке механизма процессов на завершающей стадии реакции оказывается весьма информативным ЭПР-спектроскопическое изучение.

Рис. 1. Инициированная полимеризация ДМЭГ: 1 — режим ступенчатого нагрева; 2 — мольная доля радикалов

Рис. 2. Инициированная полимеризация ДМЭГ; спектр радикалов, наблюдаемый при 25—35° (a), 35—70° (b), 70—110° (c), 110—180° (e), θ — схема квартетной составляющей спектра g

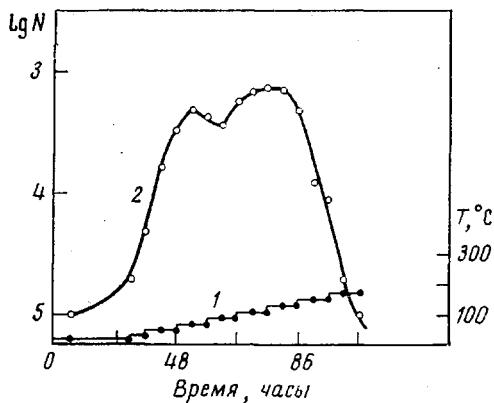


Рис. 1

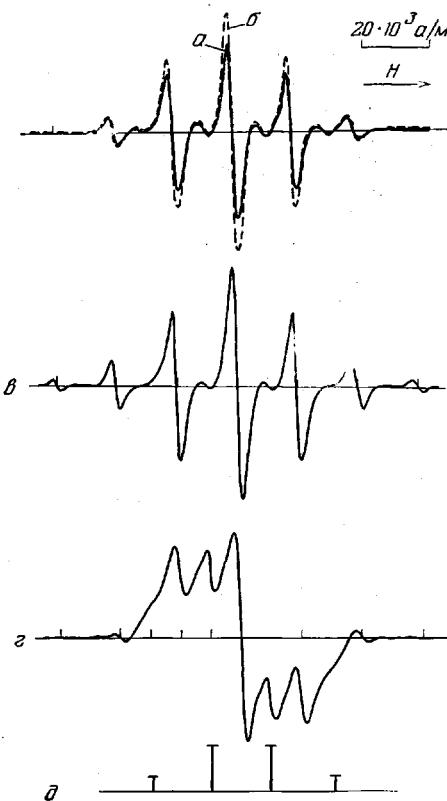


Рис. 2

Нами исследована полимеризация диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) в отсутствие кислорода в режиме ступенчатого повышения температуры. Перед использованием ДМЭГ дополнительно очищали перегонкой на эффективной колонке (фракция с т. кип. 83°/2 тор, n_{D}^{20} 1,4545) и в него вводили инициатор — 0,1 мол. % дициклогексилпероксидикарбоната.

В процессе полимеризации, в моменты, отмеченные точками на кривой 1 (рис. 1), регистрировали спектры ЭПР. N — мольная доля радикалов, определяющаяся как отношение числа радикалов (вычислено по интегральной интенсивности сигнала ЭПР) к числу молекул мономера в

исходной смеси (рис. 1, кривая 2). Можно видеть, что N растет от 10^{-5} после 20° до 10^{-3} после 110° и далее вновь снижается.

В начале процесса (20°) в системе наблюдается девятикомпонентный спектр «5+4» (рис. 2, спектр *a*), характерный для концевых метакрилатных радикалов вида $\sim\text{CH}_2-(\text{COOR})(\text{CH}_3)\text{C}^{\cdot}$, где R – алкил или остаток диэфира [3–5]. После 35° интенсивность трех центральных компонент заметно возрастает (рис. 2, спектр *b*). В спектре появляется триплетная составляющая (1 : 2 : 1) с величиной расщепления $\Delta H_p=1,8 \cdot 10^3$ а/м, накладывающаяся на три центральные линии исходного спектра. Триплет такой структуры соответствует радикалу, в котором локализованный на атоме углерода неспаренный электрон взаимодействует только с двумя протонами. Судя по величине расщепления в рассматриваемой системе,

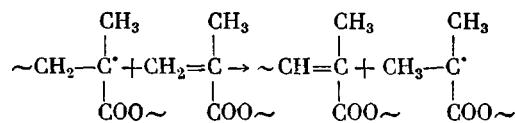
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---} \text{C}^{\cdot} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{COO} \sim \\ | \\ \text{---} \end{array}$

он может отвечать структуре вида

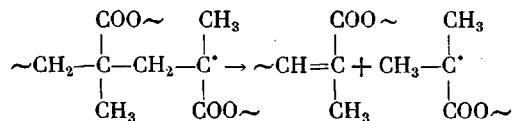
обнаруживается септет (рис. 2, *c*). Это спектр радикала $\sim\text{COO}-(\text{CH}_3)_2\text{C}^{\cdot}$ [5, 7, 8]. После 150° в спектрах (рис. 2, *e*) усиливается четная (квартетная) составляющая исходного спектра (рис. 2, *d*). Компоненты уширяются, накладываются, поэтому спектр плохо разрешается. К 200° радикалы исчезают. При 320° появляются радикалы термической деструкции; их спектр – синглет.

Были определены конверсия *X* и остаточная ненасыщенность *Y* на отдельных стадиях полимеризации. Судя по конверсии (*X*=70%) и остаточной ненасыщенности (*Y*=60%) полимер, образующийся при 20° , слабо «спит». Тождественность спектра (рис. 2, *a*) спектру, наблюдаемому при полимеризации метилметакрилата, свидетельствует о несущественности влияния структурирования на квазилинейный механизм полимеризации на этой стадии. Но уже после прогрева при 35° присутствуют радикалы (если справедлива наша интерпретация триплетной составляющей), свидетельствующие о присоединении мономера по типу «хвост к хвосту» (рис. 2, *b*). Это указывает на существование стерических затруднений, по-видимому, связанных с вовлечением в полимеризацию боковых ненасыщенных групп.

Прогрев при $70-110^\circ$ приводит к углублению структурирования (*X*=90%, *Y*=27%) и появлению диметилкарбоксильных радикалов (рис. 2, *e*). Последние могут образовываться в реакции диспропорционирования (передача цепи на боковую группу)



Менее вероятно отщепление последнего звена по схеме



Характерная для температур $110-180^\circ$ квартетная составляющая (рис. 2, *d*) в спектре (рис. 2, *e*) обусловлена симметричной конформацией метакрилатных радикалов [9]. Известно, что на ранних стадиях процесса полимеризации мономеров метакрилового ряда именно такой конформацией обладают радикалы роста при образовании низкомолекулярных олигомеров [4, 9]. В нашем случае аналогичный спектр можно связать с появлением на поздней стадии процесса полимеризации (*X*=90–100%).

$Y=35-10\%$) коротких ветвлений сетки за счет последовательного соединения боковых ненасыщенных групп.

Таким образом, сначала развивается квазилинейная полимеризация ДМЭГ. Затем полимеризация протекает в основном с участием боковых групп ранее образовавшихся макроцепей. Этот процесс связан с появлением радикалов повышенной стабильности, с частыми актами передачи цепи, прорастанием коротких олигомерных цепочек и другими осложнениями. Соответственно, исчезновение стабильных радикалов (т. е. завершение полимеризационного процесса) оказывается возможным лишь при $180-200^\circ$ ($X=100\%$, $Y<10\%$).

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967, стр. 158.
2. Г. В. Королев, Б. Р. Смирнов, А. Б. Болховитинов, Высокомолек. соед., 4, 1660, 1962.
3. Д. Ингрем, Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 262.
4. S. E. Bresler, E. N. Kazbekov, V. N. Shadrin, Makromolek. Chem., 175, 2875, 1974.
5. I. Sakai, M. Iwasaki, J. Polymer Sci., 7, A-1, 1749, 1969.
6. M. Sakaguchi, S. Kodama, O. Edlund, J. Sohma, Polymer Letters, 12, 609, 1974.
7. H. O'Doune, B. Mc'Garvey, H. Morawetz, J. Amer. Chem. Soc., 86, 2322, 1964.
8. V. A. Kabanov, Acta chim. Akad. scient. hung., 81, 129, 1974.
9. C. H. Bamford, W. G. Barb, A. D. Jenkins, P. F. Onyon, The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanism, London, Butterworths, 1958.

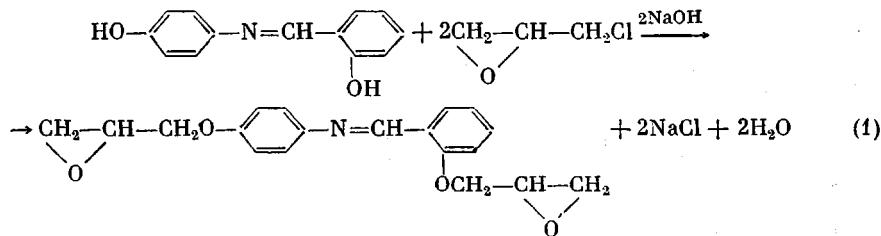
УДК 541.64:542.954

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭПОКСИДИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ ОСНОВАНИЯ ШИФФА

Фирсова Л. И., Зайцева В. В., Вобликова Л. Ф.,
Пилипенко Т. И., Ананченко С. Д.

В настоящей работе исследованы эпоксидные смолы, полученные при эпоксидировании основания Шиффа. Соединения такого типа интересны тем, что они содержат группу $-\text{C}=\text{N}-$, которая в соответствующих условиях может реагировать, давая дополнительный центр спивки.

Реакцию эпоксидирования проводили одностадийно в шести-восьмикратном избытке эпихлоридрина при $68-70^\circ$ [1] с получением продуктов по схеме



и с последующей сушкой его при 120° в вакууме.

Полученное нами при эпоксидировании основания Шиффа вещество имело следующие характеристики: содержание эпоксидных групп 25,36 %