ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XXII 1980 № 5

УДК 541.64:542.952

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОСТПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МЕТАКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Шклярова Е. И., Голубев В. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А.

Исследованы закономерности низкотемпературной постполимеризации при размораживании застеклованных и γ-облученных при −196° систем, содержащих бифункциональные мономеры: аллилметакрилат, диметакрилат диэтиленгликоля. Использованы методы электронного парамагнитного резонанса, низкотемпературной калориметрии, ядерного магнитного резонанса. В случае аллилметакрилата без добавок с конверсией до 20% получен растворимый полиаллилметакрилат, в котором все аллильные двойные связи сохраняются неизменными. Показано, что при низкотемпературной постполимеризации в системах аллилметакрилат, аллилметакрилат — $ZnCl_2$, диметакрилат диэтиленгликоля — бутилметакрилат начало гелеобразования смещено в область более высоких конверсий по сравнению с полимеризацией подобных систем в обычных условиях.

Ранее нами были исследованы закономерности низкотемпературной радикальной постполимеризации ряда застеклованных метакриловых мономеров [1—3]. Оказалось, что варьируя режим постполимеризации, можно эффективно влиять на ход полимеризационного процесса и молекулярно-массовые характеристики образующегося полимера, создавать условия, при которых рост цепей происходит по механизму, близкому к безобрывному.

Представляло интерес изучить особенности низкотемпературной постполимеризации бифункциональных мономеров, которые при полимеризации в обычных условиях образуют трехмерные структуры уже при малых глубинах превращения.

В качестве объектов исследования в настоящей работе были выбраны аллилметакрилат (АМА) — бифункциональный мономер, вторая двойная связь которого менее реакционноспособна в реакции роста цепи по сравнению с метакрилатной двойной связью, и диметакриловый эфир диэтиленгликоля (ДМЭГ) — бифункциональный мономер с одинаковыми по реакционной способности двойными связями.

Бутилметакрилат (БМА) и АМА очищали от ингибитора обычным способом. ДМЭГ, не содержащий ингибитора, перегоняли в вакууме и в аргоне. ЭПР и калориметрические измерения проводили по методикам, описанным ранее [1, 3]. Прекращение постполимеризации при требуемой температуре осуществляли растиранием замороженных до −196° образцов под слоем жидкого азота с раствором ингибитора в ацетоне, как было описано ранее [3]. Сшитые фракции полиаллилметакрилата (ПАМА) отделяли от растворимых продуктов полимеризации многократной экстракцией в приборе Сокслетта. Количество аллильных двойных связей, «подвешенных» в полимерных целях, рассчитывали по спектрам ПМР соответствующих полимеров. Спектры ПМР 8%-ных растворов ПАМА в CCl_4 снимали на ЯМР-спектрометре «Tesla-80».

При γ-облучении (доза 5 *Мрад*) застеклованных при −196° образцов АМА в спектрах ЭПР наблюдаются только алкильные радикалы вида $CH_3\dot{C}(CH_3)COOC_3H_5$ (первичные радикалы). В ходе последующего разогре-

вания при температурах —165 — —160° начинается переход первичных радикалов в метакрилатные радикалы роста. К началу расстекловывания ($\Delta T_р$=—141 — —136°) практически все первичные радикалы переходят в радикалы роста. При дальнейшем размораживании γ-облученного мономера вслед за «ступенькой» расстекловывания на кривой тепловыделения, регистрируемой в калориметре типа Кальве [4], наблюдается экзотермический эффект, связанный с полимеризацией. При уменьшении скорости разогревания выход продукта постполимеризации увеличивается и при

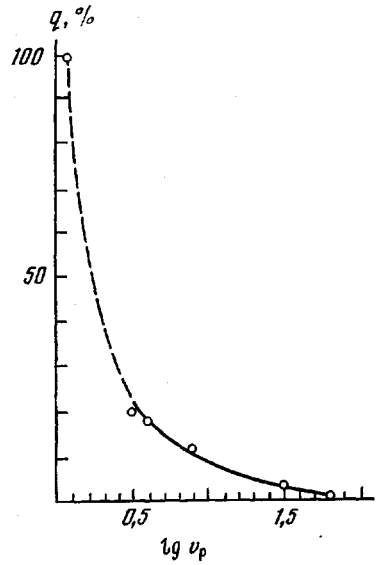

Рис. 1

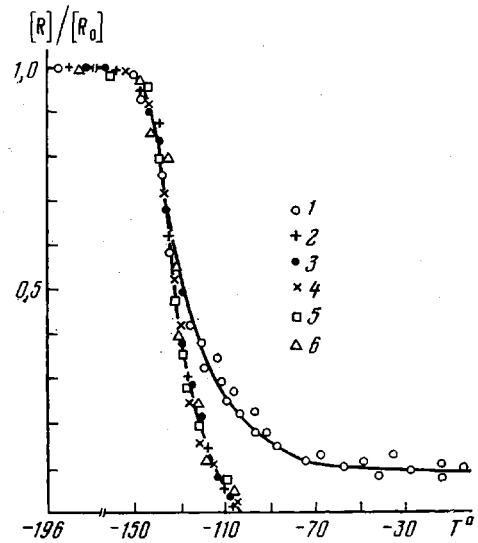

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода постполимеризации при разогреве γ-облученного при −196° (доза 5 *Мрад*) стеклообразного АМА от скорости разогревания $v_р$ (для точки $q \cong 100\%$, доза 31,5 *Мрад*)

Рис. 2. Кривые изменения концентрации радикалов при разогревании застеклованного и γ-облученного при −196° АМА со скоростями разогревания:

1 — 1,2; *2* — 3,5; *3* — 7; *4* — 15; *5* — 20; *6* — 30 *град/час* (доза 5 *Мрад*); $v_р$=1,2 *град/час* (доза 31,5 *Мрад*)

скорости разогревания 1—1,5 *град/час* и дозе γ-облучения 31,5 *Мрад* приближается к 100% (рис. 1).

В интервале скоростей разогревания 60—4 *град/час* (доза 5 *Мрад*) постполимеризация происходит на фоне интенсивной бимолекулярной гибели ведущих процесс метакрилатных радикалов роста (рис. 2). В этих условиях и бимолекулярная гибель всех радикалов, и основная постполимеризация заканчивается к температуре —110 — —105°. При малой скорости разогревания (1 — 1,5 *град/час*) наблюдается «выживание» части радикалов роста и продолжение постполимеризации вплоть до 0° при практическом отсутствии бимолекулярной гибели макрорадикалов (рис. 2). Общие кинетические закономерности низкотемпературной постполимеризации АМА, таким образом, оказались аналогичными соответствующим закономерностям для близкого по строению монофункционального мономера БМА [3].

При конверсиях, меньших 20%, продуктом постполимеризации является растворимый ПАМА. Из анализа соответствующих спектров ПМР следует, что практически все аллильные двойные связи полученного растворимого ПАМА сохраняются неизменными. В этом состоит существенное отличие процесса низкотемпературной постполимеризации АМА от обычной свободнорадикальной полимеризации этого мономера в массе, когда уже при конверсиях порядка процента образуется нерастворимый гель.

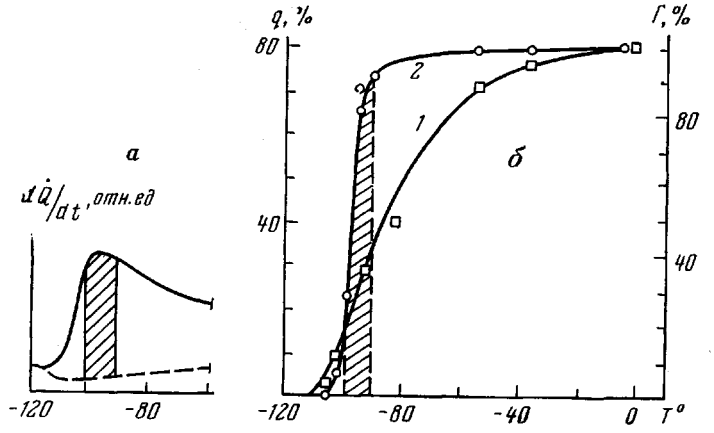

Рис. 3. *а* — Калориметрические кривые разогревания необлученного (штриховая кривая) и γ-облученного при −196° комплекса АМА — $ZnCl_2$ (мольная доля $ZnCl_2$=0,23; доза 5 *Мрад*; $v_р$=30 *град/час*); *б* — изменение содержания гель-фракции в полимере по ходу постполимеризации комплекса АМА — $ZnCl_2$: *1* — выход полимера, *2* — гель-фракция в ПММА

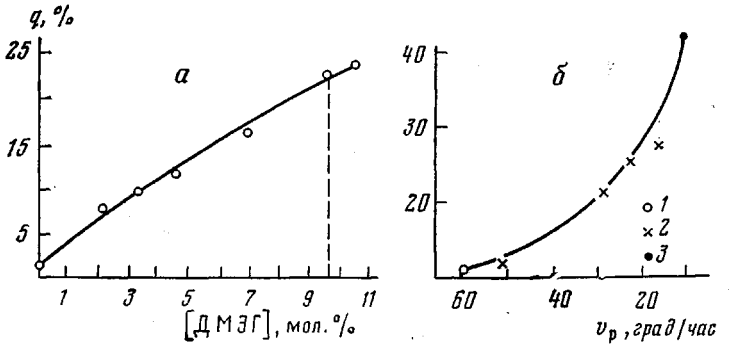

Рис. 4. *а* — Увеличение выхода низкотемпературной постполимеризации в системе БМА — ДМЭГ (доза 5 *Мрад*), $v_р$=55 *град/час* с увеличением концентрации ДМЭГ в исходной смеси. Пунктиром ограничена область концентраций ДМЭГ, в которой образуются растворимые полимеры; *б* — зависимость выхода продукта при постполимеризации в системе ДМЭГ — БМА (концентрация ДМЭГ — 4,7 мол.%) от скорости разогревания (доза 5 *Мрад*): *1* — полностью растворимый полимер, *2* — смесь сшитой и растворимой фракций, *3* — сшитый полимер

Получать растворимые полимеры АМА путем радикальной полимеризации ранее удавалось лишь в разбавленных растворах в некоторых растворителях [5]. В таких полимерах, в отличие от полученного в настоящей работе продукта низкотемпературной постполимеризации, предполагается частичная внутримолекулярная циклизация и сохранение неизменной лишь части боковых аллильных двойных связей.

В ходе низкотемпературной постполимеризации сшитый ПАМА образуется лишь при малых скоростях разогревания, когда достигается высокий выход полимера. При скорости разогревания 1 — 1,5 *град/час* (доза 5 *Мрад*) образующийся ПАМА является уже полностью нерастворимым.

Таким образом, на примере АМА показано, что путем низкотемпературной постполимеризации можно получать как растворимые, так и сшитые полимеры, причем, выход растворимого ПАМА больше, чем при обычной радикальной полимеризации в массе. Возможность получения растворимого ПАМА может быть обусловлена малой величиной константы скорости роста по аллильным двойным связям при низких температурах. Образование сшитого полимера при высоких степенях превращения может

быть связано как с повышением температуры образца в ходе разогревания, так и с тем, что при конверсиях, соответствующих образованию сшитого полимера, часть активных концов радикалов попадает в окружение звеньев других макромолекул с «висящими» аллильными двойными связями. Очевидно, в сшивании участвует лишь небольшое число боковых аллильных двойных связей, так как образующиеся нерастворимые полимеры хорошо набухают в растворителях.

Переход от растворимого полимерного продукта к сшитому можно наблюдать и при низкотемпературной постполимеризации комплекса АМА — $ZnCl_2$ (мольная доля $ZnCl_2$=0,23). Преимуществом этой системы является то, что полимеризацию до глубоких конверсий в ней можно осуществить при удобных в работе скоростях разогревания (порядка 30 *град/ /час*). Так же, как и в чистом АМА, рост цепей в этой системе происходит по метакрилатным двойным связям, причем, большая часть полимера образуется в условиях почти полного отсутствия бимолекулярной гибели радикалов роста. На примере этой системы было удобно провести сопоставление гелеобразования в ходе постполимеризации с кинетическими закономерностями процесса. Оказалось, что в начале интенсивной постполимеризации образуется практически полностью растворимый полимер до конверсий порядка 6—7%.

Таким образом, и в этой системе, в которой полимеризация происходит при температурах на несколько десятков градусов выше, чем в чистом АМА, образование геля наблюдается при больших степенях превращения, чем при полимеризации в обычных условиях. Сопоставление выхода гель-фракции и скорости постполимеризации как функции конверсии в системе АМА — $ZnCl_2$ показывает, что конверсия, при которой выход гель-фракции резко возрастает, практически совпадает с конверсией, соответствующей максимуму скорости постполимеризации на калориметрической кривой (рис. 3). Максимум на кривой зависимости скорости низкотемпературной постполимеризации от температуры (и соответственно конверсии) неоднократно наблюдался ранее в ряде систем [4, 6, 7]. В тех случаях, когда постполимеризация идет до глубоких конверсий, эти максимумы нельзя объяснить ни расходом мономера (в исследованных нами системах конверсия в точке максимума составляет ~10%), ни уменьшением концентрации активных центров, так как их число в этом температурном интервале меняется незначительно.

Для объяснения падения скорости полимеризации с ростом температуры на этом участке в работе [8] на примере системы БМА — $ZnCl_2$ нами был рассмотрен кинетический механизм, основанный на предположении о возможности «застревания» активных концов макрорадикалов в матрице из образующегося полимера. Совпадение конверсии, при которой имеет место максимум скорости постполимеризации, с конверсией, соответствующей резкому увеличению содержания гель-фракции в полимере, подтверждает высказанное ранее предположение о причине уменьшения скорости постполимеризации.

Качественно аналогичные закономерности были обнаружены и при низкотемпературной постполимеризации в системах, содержащих другой бифункциональный мономер с одинаковыми по реакционной способности двойными связями — ДМЭГ. Так как полимеризация чистого ДМЭГ происходит с сильным саморазогревом и использованные методики не могут быть применены для исследования этого процесса, была рассмотрена сополимеризация ДМЭГ с различным количеством БМА. При концентрации ДМЭГ в исходной смеси от 2 до 9,5 мол.% в ходе разогрева γ-облученных при —196° образцов (доза 5 *Мрад*) со скоростью 50 — 60 *град/час* в системе образуется полностью растворимые полимерные продукты. При этом с увеличением концентрации ДМЭГ в исходной смеси выход растворимых продуктов постполимеризации увеличивается и для системы БМА — 9,5 мол.% ДМЭГ составляет порядка 20% (рис. 4, *а*). Сшитые полимеры

в системе образуются в данных условиях при более высоких концентрациях ДМЭГ в исходной смеси. Следует отметить, что при непрерывно инициированной радикальной полимеризации в аналогичных системах, содержащих диметакрилаты, сшитые полимерные продукты образуются практически с самого начала процесса при конверсиях, меньших 1% [9].

Полученные путем низкотемпературной постполимеризации растворимые сополимеры ДМЭГ — БМА имеют значительное количество «подвешенных» метакрилатных двойных связей: по данным бромометрического титрования — 60 — 70% от теоретически рассчитанного в предположении о равной реакционной способности двойных связей БМА и ДМЭГ в реакции роста.

Растворимые продукты постполимеризации, выделенные из системы с различным исходным содержанием ДМЭГ, имеют небольшие и близкие между собой значения характеристической вязкости [η]. Эти значения приведены ниже.

Концентрация ДМЭГ в исходной смеси ДМЭГ – БМА, мол.%	2,7	3,4	4,7	6,2
[η] *, *дл/г*	0,33	0,35	0,39	0,42

Увеличение выхода продукта при постполимеризации с увеличением концентрации ДМЭГ, близкие значения характеристической вязкости продуктов сополимеризации указывают на то, что образующиеся при малых конверсиях продукты постполимеризации представляют собой растворимые микрогели. Такое предположение соответствует современным представлениям о гетерогенном характере трехмерной полимеризации с самого начала процесса [10]. Можно полагать, что в условиях низкотемпературной постполимеризации процесс происходит внутри растворимых микрогелей вплоть до относительно высоких конверсий (порядка 20%). По-видимому, с увеличением содержания ДМЭГ в исходной смеси вероятность образования внутримолекулярных циклов, разветвлений, а следовательно, и концентрация образующихся впоследствии микрогелей увеличивается, и именно с этим связано наблюдаемое увеличение выхода полимера (рис. 4, *а*).

По аналогии с системами, исследованными ранее, для мономерной смеси ДМЭГ — БМА постоянного состава уменьшение скорости разогревания приводит к увеличению выхода постполимеризации. При повышении конверсии начинается сшивание полимерного продукта. В некотором интервале конверсий в системе присутствует наряду со сшитой и растворимая фракция полимера. В системе 4,7 мол.% ДМЭГ — БМА при скорости разогревания 60 *град/час* и дозе 5 *Мрад* образуется полностью растворимый полимер с конверсией 13%, а при скорости разогревания 10,5 *град/час* общая конверсия достигает 45% и полимерный продукт оказывается полностью сшитым (рис. 4, *б*).

Полученные данные показывают, что при низкотемпературной постполимеризации в системах, содержащих бифункциональные мономеры, начало гелеобразования смещено в область достаточно высоких конверсий. Это явление может быть использовано для получения с достаточно высоким выходом полимерных продуктов, содержащих большое число реакционноспособных двойных связей в боковых цепях. Кроме того, проведение полимеризации бифункциональных мономеров при низких температурах в режиме медленного разогревания дает новые возможности исследования начальных стадий структурообразования, предшествующих образованию трехмерных макрогелей.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
4 I 1979

* [η] определяли в метилэтилкетоне при 23°.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. М. Каплан, Б. Ла Сэрна, И. Л. Стояченко, Е. И. Шклярова, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. И. Гольданский,* Докл. АН СССР, *224*, 829, 1975.
2. *Е. И. Шклярова, И. В. Дунаевская, А. М. Каплан, В. Б. Голубев, В. П. Зубов,* Вестник МГУ, серия «Химия», 1977, № 4, 486.
3. *Е. И. Шклярова, Л. Б. Ициксон, А. М. Каплан, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов,* Высокомолек. соед., *А20*, 456, 1978.
4. *Г. С. Георгиев, А. М. Каплан, В. П. Зубов, В. Б. Голубев, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, В. А. Кабанов,* Высокомолек. соед., *А14*, 177, 1972.
5. *J. P. J. Higgins, K. E. Weal,* J. Polymer Sci., *6*, *A-1*, 702, 1968.
6. *А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов,* Высокомолек. соед., *Б18*, 906, 1976.
7. *А. И. Михайлов, И. И. Мигунова, В. С. Иванов, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский,* Высокомолек. соед., *А18*, 1226, 1976.
8. *Е. С. Поволоцкая, С. И. Кучанов, Е. И. Шклярова, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов,* Высокомолек. соед., *А21*, *1818*, *1979*.
9. *C. C. Allen, W. Oraby, D. R. Squire, E. P. Stahel, V. Stannett,* Macromolec. Sci., Chem., *A8*, 965, 1974.
10. *Г. Н. Королев,* Доклады I Всесоюзной конференции по химии и физикохимии полимеризационноспособных олигомеров, Черноголовка, ИХФ АН СССР, 1977, стр. 144.

LOW-THEMPERATURE RADICAL POSTPOLYMERIZATION OF BIFUNCTIONAL METHACRYLIC MONOMERS

Shklyarova E. I., Golubev V. B., Zubov V. P., Kabanov V. A.

Summary

The regularities of low-themperature postpolymerization at heating of glassy and γ-irradiated at −196° systems containing bifunctional monomers: allylmethacrylate (AMA) and diethyleneglycol dimethacrylate (EGDM) have been studied. The low-themperature calorimetry, ESR and NMR-spectroscopy were applied. For AMA without additives the soluble polyallylmethacrylate was synthesized with conversion up to 20% with all allyl double bonds being unchanged. It was shown that at the low-themperature postpolymerization in the systems: AMA, AMA/$ZnCl_2$ and EGDM/butylmethacrylate the gelation began at higher conversion as compared with the polymerization of the same systems at usual conditions.