

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1981

УДК 541.64:539.2

О СТРУКТУРЕ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ ДИАЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ

*Киреева С. М., Павлова О. В., Берлин А. А.,
Сивергин Ю. М.*

Для фракционированных растворимых разветвленных полимеров диаллилизофталата, а также для модельного линейного полимера аллил-пропилицофталата определены физико-химические характеристики и рассчитаны некоторые молекулярно-структурные параметры. Показано, что разветвленная макромолекула диаллилизофталата состоит из совокупности линейных цепей (степень полимеризации которых не превышает 20), каждая из которых содержит статистически расположенные циклические структуры и непрореагировавшие двойные связи, способные к дальнейшей полимеризации.

Проблема изучения структуры разветвленных полимеров, из которых в последующем формируется трехмерный полимер, является весьма актуальной, поскольку знание подобной структуры разветвленных молекул, а также степени взаимодействия их между собой позволяет выбрать путь синтеза трехмерных полимеров с необходимым комплексом свойств.

В данной работе будут рассмотрены особенности структуры разветвленных полимеров диаллиловых эфиров дикарбоновых кислот.

В качестве объекта исследования были выбраны растворимый разветвленный полимер диаллилизофталата (ПДАИФ) и полимер аллилпропилицофталата (ПАПИФ). Условия полимеризации ДАИФ, выделения ПДАИФ и методы исследования последнего аналогичны приведенным в работе [1]. Фракционирование полученных полимеров осуществляли методом дробного осаждения. Опробовали различные режимы фракционирования (варьировали систему растворитель – осадитель, температуру, время выдержки и т. д.), из которых выбрали наиболее оптимальный. Фракционирование ПДАИФ проводили из 3,5%-ных растворов в бензоле петролейным эфиром (т. кип. 370–390 К) в условиях термостатирования при 293 К (точность измерения $\pm 0,1^\circ$). Осадитель добавляли к раствору полимера при постоянном перемешивании до появления помутнения, после чего раствор нагревали до исчезновения осадка (для предотвращения соосаждения), затем мешалку вынимали, прозрачный раствор медленно охлаждали до 273 К и оставляли при этой температуре до полного осаждения фракции (20 ч). После осаждения фракции полимера образовавшийся на дне стакана осадок в виде пленки отделяли, многократно промывали петролейным эфиром и сушили до постоянной массы при 298 К и 260–500 Па, а раствор использовали для дальнейшего фракционирования. Первоначальные образцы полимера были разделены на 18 фракций, последнюю получали испарением в вакууме надосадочной жидкости. Выделенные таким образом фракции использовали для дальнейших исследований. Выход выделенных фракций определяли гравиметрически по массе отдельных фракций.

Для детального определения молекулярно-массовых характеристик исследуемых разветвленных полимеров диаллилизофталата нами было проведено омыление некоторых фракций и выделение линейной карбоновой части макромолекул. Омыление проводили по методике, описанной в работе [2], кипячением со спиртовой щелочью в течение 20–26 ч с последующим ацетилированием полиаллилового спирта уксусным ангидридом. Контроль полноты омыления осуществляли методом ИК-спектроскопии по исчезновению пиков, относящихся к фталатным группам, и по появлению полос поглощения в области $(31–36) \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1}$ (OH -группировки в полиал-

лиловом спирте). Полученный полиаллилацетат представляет собой бальзамоподобный продукт желто-коричневого цвета.

Синтез мономера аллилпропилюзофталата (АПИФ) осуществляли методом плавновесной низкотемпературной конденсации взаимодействием дихлорангидрида изофталевой кислоты (т.пл. 315 К) с эквивалентной смесью аллилового (т.кип. 370 К, n_D^{273} 1,4127) и пропилового (т.кип. 371К, n_D^{273} 1,3850) спиртов в присутствии пиридина в качестве акцептора выделяющегося HCl. Синтезированный продукт (выход не менее 90%, n_D^{293} 1,5130) представляет собой бесцветную вязкую жидкость (брюное число 60,5), анализ методом тонкослойной хроматографии (наличие одного пятна с $R_f=0,64$) свидетельствует о монодисперсности данного продукта. Полимеризацию АПИФ проводили в запаянных ампулах в присутствии перекиси бензоила (ПБ) (0,5 вес.%) при 353К в течение 5–20 ч. Выделение и очистку полученного ПАПИФ проводили аналогично ПДАИФ.

При изучении структуры разветвленных молекул необходимо получить информацию о таких параметрах, как степень полимеризации и ММР разветвленных молекул, их основных цепей и ответвлений, количество цепей и ветвей в молекуле, доля непрореагировавших двойных связей и циклов в молекуле, форма и размер разветвленной макромолекулы, а также о зависимости этих параметров от условий полимеризации. В работах [3, 4] приведены уравнения, позволяющие оценить некоторые из указанных параметров: число цепей в молекуле

$$n = \frac{2N_1}{N_2}(1-x), \quad (1)$$

число циклов в цепи

$$\left(\frac{R}{n}\right) = \frac{N_2(1-2x)}{2(1-x)} - 1 + \frac{1}{n}, \quad (2)$$

долю непрореагировавших двойных связей в цепи

$$\rho = \frac{N_2 - 2R/n}{N_2}, \quad (3)$$

число мономерных единиц в цепи

$$k = N_2 - R/n, \quad (4)$$

где N_1 – степень полимеризации макромолекулы, выраженная числом мономерных единиц; N_2 – степень полимеризации цепи, выраженная числом прореагировавших аллильных групп; x – степень остаточной ненасыщенности молекулы, определенная бромид-броматным методом и методом ИК-спектроскопии. R – число циклов в молекуле ($R=N_1(1-2x)-(n-1)$).

В табл. 1 приведены значения молекулярных масс \bar{M}_n , характеристической вязкости, определенной при 293 К, и вышеперечисленных параметров, рассчитанных на основании молекулярных масс разветвленных и линейных образцов. Для сравнения здесь же приведены характеристики нефракционированных образцов полимеров, полученных при полимеризации в течение 0,5 и 3,0 ч, а также данные других авторов [2–5] для некоторых диаллиловых эфиров. Как видно из таблицы, молекулярные массы реацетилированных образцов (т. е. образцов полиаллилацетата) увеличиваются с ростом молекулярной массы разветвленных макромолекул от 1100 до 2000 ($\bar{P}_n=11–20$). Некоторыми авторами [2] были получены и более высокие значения молекулярных масс реацетилированных образцов (\bar{P}_n 23–33). Такое небольшое различие в значениях молекулярных масс может быть связано как с условиями полимеризации, так и с методиками измерения молекулярных масс: криоскопический метод [3, 6] и осмометрия [3, 7]; в нашей работе был использован эбулиоскопический метод.

Среднечисленные молекулярные массы, полученные нами для омыленных фракционированных образцов, составляют величину 1400 (степень полимеризации ~ 14). Таким образом, молекулярная масса развет-

Таблица 1

Характеристика разветвленных ПДАИФ и линейных полимеров (полиаллилацетата), полученных путем омыления и реацетилирования

Мономер	Конверсия, %	x	M_n разв : N_1	N_2	n	R	R/n	R/N_1	k	ρ	$[\eta]_{\text{разв}} \cdot 10^3$, м ³ /кг	$[\eta]_{\text{реац}} \cdot 10^3$, м ³ /кг	g_n	Литера-тура
ДАФ	22,2	26	13 570 : 55,1	19,8	4,1	23,3	5,6	0,44	13,6	0,37	—	—	5,9	[3, 4]
	—	30	6300 : 25,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	[5]
	22,8	26	11 900 : 48,3	22,7	3,2	21,0	6,7	0,44	16,0	0,41	—	—	4,2	[2]
ДАТФ	23,6	42	—	19,0	—	—	2,0	—	17,0	0,81	—	—	—	[4]
	23,3	43	15 950 : 64,8	33,1	2,2	7,7	3,5	0,18	29,6	0,79	—	—	3,8	[2]
ДАО	22,0	40	—	20,0	—	—	3,3	—	16,8	0,67	—	—	—	[4]
ДАС	21,0	40	—	19,4	—	—	2,9	—	16,5	0,70	—	—	—	[4]
ДАИФ	23,2	42	—	19,8	—	—	2,8	—	17,0	0,72	—	—	—	[4]
	20,2	37	15 500 : 63,5	32,3	2,5	15,0	6,0	0,24	26,3	0,63	—	—	3,8	[2]
	1,7	40	7300 : 29,7	11,0	3,2	3,7	1,2	0,12	9,8	0,77	3,7	—	5,6	—
	11,5	40	9000 : 36,5	18,6	2,3	6,0	2,6	0,17	16,0	0,72	4,8	3,0	—	—
ДАИФ (фракция I)	38	100 000 : 406	13,5	36,0	46,0	1,3	0,11	12,2	0,81	34,2	1,8	73,0	—	—
ДАИФ (фракция III)	33	34 600 : 428	13,8	11,2	14,4	1,3	0,11	12,5	0,81	10,2	2,4 *	21,9	—	—

вленной макромолекулы увеличивается как за счет роста линейных цепей, так и за счет процесса ветвления, причем рост линейных цепей происходит лишь до определенного значения степени полимеризации ($\bar{P}_n = 11-20$). Дальнейшее увеличение молекулярной массы разветвленной макромолекулы происходит за счет процесса ветвления, при этом следует иметь в виду, что рост линейных фрагментов в ответвлениях также имеет место до указанного предела ($\bar{P}_n = 11-20$).

Среднее число ветвлений на макромолекулу для нефракционированных образцов $g_n = \frac{\bar{M}_{n \text{ разв}}}{\bar{M}_{n \text{ реац}}} - 1 = 4-6$. Как и следовало ожидать, с ростом

молекулярной массы фракций среднее число ветвлений на молекулу увеличивается. Обращает на себя внимание большое количество циклических структур. Они могут быть образованы, вероятно, двумя путями: либо две близко расположенные ветви разветвленной макромолекулы соединены между собой, образуя циклическую структуру большого размера, либо обе двойные связи некоторых мономерных единиц в каждой цепи соединены в ту же цепь. Преобладающим, по-видимому, является второй фактор, на что указывает постоянство среднего числа «лишних» двойных связей на цепь. В соответствии с работой [8] была проведена оценка полидисперсности «веток» ($\bar{M}_{w\text{o}}/\bar{M}_{n\text{o}}$). Для фракций I и III эти величины составляют 3,8 и 2,2 соответственно. Полученные нами закономерности по исследованию отдельных фракций путем предварительного омыления в целом совпадают с результатами, полученными в работах других авторов [2-5], однако следует отметить, что фракционирование, приводящее к выделению более узких фракций, дает возможность более однозначно интерпретировать полученные результаты.

Для подтверждения данных по анализу выделенной линейной части (путем омыления разветвленной макромолекулы) нами было синтезировано модельное соединение — АПИФ, при полимеризации которого образуется полимер линейного строения. Результаты исследования параметров, характеризующих ПАПИФ, полученный на разных стадиях полимеризации ($[P\text{Б}] = 0,5$ вес. %, 393 К) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика линейного полимера аллилпропилюзофталата

Образец	Время полимеризации, ч	Выход, %	$[\eta] \cdot 10^3$, м ³ /кг	Константа Хаггинса	\bar{M}_n/N_1
1	4	10	—	—	410/1,7
2	5	13	4,6	1,98	1860/7,5
3	6	14	5,8	1,35	2300/9,3
4	21	17	—	—	3500/14,0

Как видно из таблицы, с увеличением времени полимеризации от 4 до 21 ч возрастают значения характеристической вязкости и среднечисленной молекулярной массы от 400 до 3500, при дальнейшем увеличении времени выдержки образцов при 393 К увеличения значений молекулярных масс не происходит. Величины константы Хаггинса составляют 1,3–1,9. С целью выделения узкодисперсных фракций (полидисперсность полученных образцов равна двум) было проведено фракционирование методом дробного осаждения из 3%-ных растворов в бензоле; в качестве осадителя использовали петролейный эфир (т. кип. 355–363 К). В результате фракционирования для образца 4 (полимеризация в течение 21 ч) были выделены четыре фракции с молекулярной массой от 2600 до 5000.

Подробное изучение фракционированных образцов было проведено на растворимом разветвленном ПДАИФ. На основании данных, полученных

Таблица 3

Характеристика фракционированного растворимого ПДАИФ

Фракция, №	Соотноше- ние расти- воритель : осади- тель, вес. %	Выход		w_i	Σw_i	$[\eta] \cdot 10^3$, м ³ /кг	Степень остаточ- ной нена- сыщен- ности, %	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$
		г	%					
1	83 : 17	1,2154	4,6	0,056	0,997	34,2	38	100,0
2	78 : 22	2,0976	8,0	0,098	0,941	22,7	36	50,0
3	75 : 25	4,1704	10,0	0,194	0,843	10,2	33	31,6
4	70 : 30	4,5118	17,3	0,212	0,649	8,1	35	24,5
5	66 : 34	2,2701	11,1	0,105	0,437	7,8	40	12,1
6	61 : 39	1,1964	4,6	0,055	0,332	6,0	37	11,1
7	56 : 44	2,5631	9,8	0,119	0,277	5,6	32	7,9
8	52 : 48	0,5596	2,1	0,026	0,158	4,7	31	6,8
9	46 : 54	0,9136	3,5	0,042	0,132	4,0	41	4,6
10	39 : 61	0,1678	0,6	0,008	0,090	2,6	30	4,4
11	—	1,5517	6,8	0,082	0,082	2,2	43	1,6

при фракционировании, были построены интегральная и дифференциальная кривые ММР, из которых была рассчитана величина полидисперсности ($\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,6$). Следует отметить, что в литературе практически отсутствуют данные по фракционированию аллильных производных. Можно указать лишь работу Жорова с сотр. [9], в которой было проведено фракционирование растворимого полимера диаллилортоталата методом дробного осаждения из ацетата этиловым спиртом; полученная величина полидисперсности $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2,9$.

В табл. 3 представлены результаты фракционирования растворимого ПДАИФ с некоторыми данными анализа выборочных 11 фракций. Степень остаточной ненасыщенности полученных фракций практически не зависит от величины молекулярных масс и составляет величину 40–50% (метод ИК-спектроскопии) и 30–40% (бромид-броматный метод). Характеристическая вязкость растворов выделенных фракций в хороших растворителях (бензол, метилэтилкетон) увеличивается с ростом молекулярной массы. Значения \bar{M}_n и \bar{M}_w выделенных фракций изменяются в пределах $1 \cdot 10^5$ – $1,6 \cdot 10^3$ и $5 \cdot 10^6$ – $1,8 \cdot 10^4$ соответственно. Следует отметить, что величины молекулярных масс фракций ПДАИФ, определенные в бензole и в метилэтилкетоне, практически одинаковы, что свидетельствует об отсутствии ассоциации полимеров в них. Построение в двойном логарифмическом масштабе зависимости $[\eta]$ от \bar{M}_w , которая имеет линейный характер, позволило рассчитать константы K и a в уравнении Марка – Куна – Хаувинка. Значения констант $K=2 \cdot 10^{-3}$; $a=0,3$ (бензол, 293 К) и $K=-3,1 \cdot 10^{-5}$; $a=0,658$ (метилэтилкетон, 293 К) в обоих растворителях свидетельствуют о том, что выбранные условия близки к θ -условиям. По изменению показателя преломления с температурой была определена θ -температура для одного из растворителей согласно методике [10]. Для исследуемых фракций (независимо от молекулярной массы) в бензоле θ -условия реализуются при 312 К. При найденных θ -условиях были измерены характеристические вязкости ряда фракций и рассчитаны величины коэффициента набухания клубка α , как отношение $([\eta]/[\eta_0])^{1/2}$ [11] (табл. 4).

С ростом молекулярной массы значения коэффициентов набухания клубка изменяются от 1,04 до 1,27.

Суммируя данные по исследованию разветвленных ПДАИФ, линейных полимеров, выделенных в результате омыления, а также данные по изучению модельного соединения (линейного ПАПИФ), можно заключить, что разветвленный ПДАИФ представляет собой макромолекулу, состоящую из совокупности линейных цепей, степень полимеризации которых

достигает максимальной величины, равной ~20, и которые по отношению к произвольно выбранной первичной цепи можно рассматривать как ветви. В свою очередь каждое ответвление содержит статистически расположенные циклические структуры и непрореагировавшие двойные связи, способные к дальнейшей полимеризации. Поскольку в такой разветвленной макромолекуле может быть какое-то число цепей с примерно одинаковыми длинами макромолекул, что не позволяет выделить единый ствол

Таблица 4

Значения вязкости и коэффициентов набухания клубка растворимых полимеров ДАИФ

Фракция, %	$[\eta] \cdot 10^3, \text{м}^3/\text{кг}$		α
	293 К	312 К	
2	22,7	11,1	1,27
3	10,2	8,1	1,08
5	7,8	6,9	1,04

(например, как в случае статистической разветвленной макромолекулы, включающей одну основную цепь и некоторое число ветвей, длина которых меньше длины основной цепи), то разветвленные макромолекулы из диаллилпроизводных по своей топологии можно рассматривать как «кусты».

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Сухарева Л. А., Киреева С. М., Никонорова Л. П., Павлова О. В., Киселев М. Р., Сивергин Ю. М. Исследование разветвленного полимера диаллил-изофталата.— Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 172.
2. Matsumoto A., Yokoyama S., Khono T., Oiwa M. Studies of the Polymerisation of Diallyl Compounds. XXV Gel Point in the Polymerisation of Diallyl Esters of Aromatic Dicarboxylic Acids.— J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1977, v. 15, № 1, p. 127.
3. Simpson W., Holt T., Zetie R. The Structure of Branched Polymers of Diallyl Phtalate.— J. Polymer Sci., 1953, v. 10, № 5, p. 489.
4. Simpson W., Holt T. Gelation in Addition Polymerisation.— J. Polymer Sci., 1955, v. 18, p. 335.
5. Prusinska M. J., Krolowksi W. Preparation and Properties of Diallyl Phtalate Prepolymers.— Angew. Makromolek. Chemie, 1977, v. 64, № 898, p. 29.
6. Oiwa M., Ogata Y. Kinetic studies of cross-linking reactions. VI. On the cyclization reaction in allyl polymerisation.— Nippon Kagaku Zasski, 1958, v. 79, № 15, p. 1506.
7. Matsumoto A., Asano K., Oiwa M. Polymerisation of diallyl compounds. IV. Polymerisation of diallyl phtalate.— Nippon Kagaku Zasski, 1969, v. 90, № 3, p. 296.
8. Беляев В. М., Будгов В. П., Даниэль Н. В., Кейе А. П., Отрадина Г. А., Успенская З. Р., Френкель С. Я. Исследование гидродинамических свойств растворов разветвленных макромолекул сополимера этилена с винилацетатом и поливинил-акетатом.— В сб.: Карабоцепные полимеры / Под ред. Платэ Н. А., Козлова П. В. М.: Наука, 1977, с. 184.
9. Жоров В. А., Кулемзина Н. Н., Морозова Л. В. Молекулярно-весовое распределение олигомеров диаллилизофталата.— Пласт. массы, 1970, № 10, с. 57.
10. Адамски П. Новый метод определения θ -температуры растворов полимеров. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 12, с. 2770.
11. Rao T. V. R., Swamy K. N. Test of Current Viskosity Theories of Dilyte Polymer Solution.— Z. phys. Chem., 1976, B, 257, № 1, S. 17.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
26.VI.1980

ON THE STRUCTURE OF BRANCHED POLYMERS
OF DIALLYL ESTERS

Kireeva S. M., Pavlova O. V., [Berlin A. A.],
Sivergin Yu. M.

Summary

Physico-chemical characteristics of fractionated soluble branched polymers of diallylisophthalate and model linear polymer of allylpropylisophthalate have been determined and some molecular-structural parameters have been calculated. It is shown that the branched molecule of diallylisophthalate consists of a set of linear chains (of the degree of polymerization being not more than 20), each of them contains the randomly distributed cyclic structures and unreacted double bonds capable to the further polymerization.
