

УДК 541(64+15):547.538.141

ОБРАЗОВАНИЕ СЕТКИ ПРИ РАДИАЦИОННОЙ
ТРЕХМЕРНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
 α , ω -ДИБУТИЛ-бис-МАЛЕИНАТТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ
СО СТИРОЛОМ

*Болбит Н. М., Большакова Т. А., Файзи Н. Х.,
Чижин Ю. А.*

Изучена радиационная сополимеризация в массе α , ω -дибутил-бис-малеинаттритриэтиленгликоля («дималеината») со стиролом при отношении начальных молярных концентраций стирола к дималеинату 1,9. Вплоть до конверсий ~18% был выделен только растворимый сополимер. При этом определено, что на ~3,5 звена стирола приходится 1 звено дималеината, одна двойная связь которого остается непрореагировавшей. Растворимый сополимеризат содержит ничтожные количества микрогеля (~1% от интегральной конверсии). Затем в узком интервале конверсии происходит превращение основной массы растворимого продукта в макрогель. Это вызвано, по-видимому, резким изменением физического состояния системы типа фазового расслоения на микроуровне, имеющим следствием значительное увеличение вероятности реагирования между растущими радикалами соседних молекул с «подвешенными» малеинатными связями. Обращено внимание на меньшую их активность по сравнению со свободными.

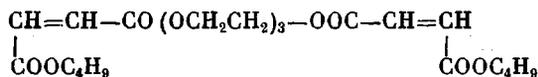
Образование сетки при трехмерной гомо- или сополимеризации бифункциональных мономеров в отличие от сетки физических узлов, получающейся при полимеризации в массе монофункциональных мономеров, проходит, как правило, через первичную стадию формирования заготовок или зародышей [1] в виде частиц микрогеля. Необходимые условия для образования растворимого продукта (β -полимера) создавались при полимеризации в присутствии передатчиков цепи [2], в окислительной полимеризации [3], при низкотемпературной радикальной сополимеризации [4] олигоэфирметакрилатов.

Одновременное появление растворимого сополимера и макрогеля мы наблюдали при сравнительно малых степенях конверсии ($\Psi \sim 5\%$) в реакции сополимеризации в массе олигоэфирметакрилата ТГМ-3 со стиролом [5].

В настоящей работе изучен процесс сополимеризации α , ω -дибутил-бис-малеинаттритриэтиленгликоля (дималеинат) со стиролом, инициированный γ -излучением ^{60}Co . Известно, что по радикальному механизму эфиры малеиновой или фумаровой кислот не гомополимеризуются [6], но они способны к сополимеризации, например, с винильными мономерами.

Дималеинат был синтезирован в две стадии: на первой стадии по известной методике [7] получали монобутилмалеинат. Эквивалентную смесь малеинового ангидрида и *n*-бутилового спирта нагревали, перемешивая 90 мин при 80°. Выделенный в итоге монобутилмалеинат имел показатель преломления n_D^{20} 1,4560 (теоретическое значение 1,4570), кислотное число 367 мг КОН/г (теоретическое значение 327 мг КОН/г). На второй стадии проводили реакцию конденсации монобутилмалеината с триэтиленгликолем. 0,9 моля (155 г) монобутилмалеината, 0,42 моля (64 г) триэтиленгликоля, 4 г *p*-толуолсульфокислоты, 0,4 г гидрохинона и 200 мл толуола нагревали, перемешивая в колбе с насадкой Дьяна — Старка до прекращения выделения воды. После окончания реакции полученный раствор олигомера в толуоле промывали содово-солевыми растворами до нейтральной реакции, сушили над MgSO_4 и отгоняли толуол. Итоговый продукт реакции имел следующие характеристики: эфирное число 479 мг КОН/г (теоретическое значение 491 мг КОН/г), кислотное число 13,4 мг КОН/г и гидроксильное число 0. ММ дималеината, рассчитанная по ИК-спектрам (методика будет подробнее изложена далее), составляла 460 (по интенсивности полосы 1730 cm^{-1} , соответствующей карбонилу) и 508 (по интенсивности полосы 1645 cm^{-1} , соответствующей валентным колебаниям малеинатной группы). Независимо измерен-

ная методом эбуллиоскопии ММ оказалась равной 496 ± 10 . Теоретическая ММ олигомера составляла 458, так что синтезированное соединение можно считать (с хорошей точностью) индивидуальным веществом — дибутыловым эфиром дималеината триэтиленгликоля с химической формулой



Сополимеризацию проводили в вакуумированных термостатируемых ампулах при 30° . Весовое содержание стирола в исходной смеси $x_0=0,30$ (или 0,654 молей). Интенсивность γ -излучения 650 рад/с. Содержимое ампул, облученных за контролируемое время определенной дозой, помещали в растворитель (обычно метилэтилкетон (МЭК)), отфильтровывали нерастворимый гель, а из фильтрата осаждали метанолом растворимый сополимер. Осадок экстрагировали в аппарате Сокслета. Последующим взвешиванием высушенных образцов определяли раздельно конверсию композиции в растворимый сополимер Ψ_p и макрогель Ψ_g .

На первом этапе исследования представлялось необходимым установить химическое строение растворимого сополимера, определить его ММ и содержание микрогеля в сополимере, а также характер изменения этих параметров при увеличении степени конверсии.

С этой целью использовали ИК-спектроскопию и светорассеяние. ИК-спектры поглощения растворов изучаемых образцов в хлороформе (он не проявляется в области поглощения аналитических полос) записывали на двудуговом спектрофотометре «Spesord IR-75» (ГДР) в неразборных кюветках. Толщину поглощающего слоя варьировали от 0,0035 до 0,0120 см (материал окошек KBr). Спектрограммы обсчитывали методом базовой линии [8]. Предварительно определяли коэффициенты погашения выбранных аналитических полос. В качестве модельных соединений использовали дистирол, диоктиловый эфир малеиновой кислоты и диметилловый эфир малеиновой кислоты. Рабочий диапазон концентраций дистирола в хлороформе 0,5–0,6 моль/л, для эфиров малеиновой кислоты — 0,15–0,6 моль/л.

ИК-спектр дистирола идентичен спектру ПС. Для количественной оценки содержания стирольных фрагментов в сополимерах была выбрана полоса поглощения при $\nu=1500 \text{ см}^{-1}$ с коэффициентом погашения $113 \pm 10 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$. Из спектрограмм эфиров малеиновой кислоты получили значение коэффициентов погашения $\epsilon=89,7 \pm \pm 2,7 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$ для $\nu=1645 \text{ см}^{-1}$ и $\epsilon=372,3 \pm 4,5 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$ для $\nu=1730 \text{ см}^{-1}$. Ошибка в определении не превышает 8%.

Анализ спектрограмм растворимых сополимеров, образовавшихся на первых стадиях сополимеризации, показывает, что процесс идет с раскрытием двойных связей стирола (уменьшение интенсивности поглощения ниже предела разрешения в рабочем диапазоне концентраций на частоте 913 см^{-1} , обусловленной деформационными колебаниями СН при двойной связи в стироле). Также существенно уменьшается поглощение на частоте 980 см^{-1} , что связано с вхождением малеинатных групп в цепь сополимера, где, однако, остается значительное количество непрореагировавших двойных связей дималеината, оцененное по величине поглощения 1645 см^{-1} . Результаты анализа двух растворимых сополимеров приведены ниже.

Образец	IV	I
Концентрация малеинатных групп, моль/л	0,147	0,135
Концентрация стирольных групп, моль/л	0,490	0,480
Концентрация остаточных малеинатных С=С-связей, моль/л	0,070	0,083
Мольный состав сополимера (стирол : малеинат)	3,350	3,550

Сравнивая суммарную концентрацию малеинатных групп, оцененную по поглощению карбонила (1730 см^{-1}), и концентрацию непрореагировавших малеинатных групп (по полосе 1645 см^{-1}) в сополимере, видим, что в среднем на 3,5 звена стирола приходится одно звено дималеината, одна двойная связь которого остается непрореагировавшей.

Состав сополимера был определен еще одним независимым способом. Образец II гидролизovali по методике [9]. В продукте гидролиза кислотные группы алкилированием превратили в сложнэфирные. Методом УФ-спектроскопии [10] измерили состав полученного таким способом сополимера стирола с диметилловым эфиром янтарной кислоты. Содержание стирола в этом сополимере оказалось 71,1 вес.%, что очень близко к значению 71,6 вес.%, отвечающему составу исходного сополимера с мольным отношением стирола к дималеинату равным 3,5 (по ИК-спектру).

Зная мольный состав сополимера n при малых конверсиях и начальной концентрации сомономеров x_m^0 , в предположении, что активность малеиновой компоненты $r_2=0$, по формуле бинарной сополимеризации [11] можно оценить активность стирола в этой реакции: $n=r_1x_m^0+1$; $n=3,5$; $x_m^0=1,89$; $r_1=1,35$. Данные по инкременту показателя преломления растворимых сополимеров (таблица) также свидетельствуют о том, что их состав мало меняется при изменении конверсии. Чтобы объяснить этот факт, мы рассчитали по формулам бинарной сополимеризации, как изменяется состав сополимера в нашем случае с изменением конверсии. Упрощая расчет,

Кинетические параметры и молекулярные характеристики сополимеров дималеината со стиролом

Образец	Время реакции, ч	Доза, Мрад	Ψ_p , %	Ψ_r , %	ν_2 в МЭК, см ² /г	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\sqrt{\bar{R}_z^2}$, мкм	$\bar{M}_{2w} \cdot 10^{-3}$	ν_1 , %	$\bar{M}_w \cdot 10^{-7}$
I	1,5	3,5	7,8	~0	0,163	0,9	0,18	0,35	0,06	9,2
II	3,0	7,0	13,0	~0	0,165	4,5	0,22	0,9	0,5	7,8
III	4,0	9,4	17,9	~0	0,163	5,3	0,14	1,6	1,2	2,6
IV	4,8	11,2	4,9	17,3	0,164	14,9	0,13	4,0	5,0	2,2
V	5,5	12,9	3,2	29,0	0,163	4,2	0,11	—	—	—
VI	6,0	14,0	2,3	35,4	—	—	—	—	—	—
VII	6,8	15,9	~0	44,7	—	—	—	—	—	—

Примечание. Молекулярные характеристики для образцов IV и V относятся только к растворимой их части.

приняли, что $r_2=0$ и $r_1=1$. Мольная степень конверсии $A_m = \frac{[S]_p + [M]_p}{[S]_0 + [M]_0}$,

где $[S]_0$ и $[M]_0$ — мольные концентрации стирола и дималеината в исходной смеси, а $[S]_p$ и $[M]_p$ — в сополимере, связанная с мгновенным мольным составом сополимера $F_s = \frac{d[S]}{d([S] + [M])}$ и с мольным содержанием стирола

в незаполимеризованной смеси f_s к моменту достижения конверсии A_m формулой [12]

$$\ln(1 - A_m) = \int_{f_s^0}^{f_s} \frac{df_s}{F_s - f_s}$$

При этом

$$F_s = \frac{(r_1 - 1)f_s^2 + f_s}{(r_1 + r_2 - 2)f_s^2 + (2 - 2r_2)f_s + r_2}$$

Если поставить в формулу для F_s значения $r_1=1$ и $r_2=0$, то получим $F_s=1/(2-f_s)$. Тогда

$$\ln(1 - A_m) = \operatorname{arctg} \frac{f_s - f_s^0}{1 + (1 - f_s^0)(1 - f_s)} - \ln \frac{1 - f_s}{1 - f_s^0}$$

Расчет по этой формуле дал следующие результаты:

f_s	0,654	0,600	0,550
F_s	0,743	0,714	0,690
A_m	0	0,100	0,295

Как видно, в этой системе даже мгновенный состав сополимера весьма слабо меняется в интересующей нас области конверсий. Очевидно, что средний состав изменяется еще меньше.

Светорассеяние от растворов сополимеров измеряли на фотогониодиффузиометре «Sofica». Растворы обезпывали фильтрованием через фильтры «Santorius» (размер пор 0,45 мкм). В качестве растворителя был выбран МЭК по следующим соображениям. Как известно [13], измеренная в одном растворителе молекулярная масса сополимера \bar{M}_n не является его истинной средневесовой молекулярной массой \bar{M}_w , а определяется также параметрами композиционной неоднородности P и Q и оптическим фактором $\beta = (\nu_A - \nu_B) / \nu_0$, где ν_0 , ν_A , ν_B — инкременты показателя преломления в дан-

дом растворителе сополимера в целом и его компонентов А и В соответственно.

$$M_k = M_w + 2\beta P + \beta^2 Q$$

В МЭК значение v_0 для всех измеренных образцов было максимально по сравнению с v в других растворителях и равно $\approx 0,163$ см³/г. Соответствующая оценка показывает, что при такой величине v_0 , $v_A - v_B \approx 0,1$ и $\beta \approx 0,6$ даже при предельной композиционной неоднородности ошибка в определении M_k не превышает 3% [14] и $M_k \approx M_w$. Одновременно с M_w из графиков Цимма по стандартной методике рассчитывали $\sqrt{R_z^2}$ -среднеквадратичный радиус инерции сополимерных клубков.

В таблице в первой ее половине представлены полученные таким образом молекулярные характеристики ряда образцов вместе с условиями их синтеза. Неожиданными оказались размеры макромолекул в растворе, а именно $\sqrt{R_z^2} \approx 0,15 - 0,2$ мкм у образцов с $M_w \leq 5 \cdot 10^5$. Например, для макромолекул ПС с молекулярной массой $1,6 \cdot 10^5$ $\sqrt{R_z^2} \approx 0,05$ мкм в термодинамически хороших растворителях [15] (в работе приводятся значения $\bar{h}^2 = 6R_z^2$ для гауссовых клубков). Весьма завышенные размеры клубков указывают на наличие микрогеля в образцах, даже незначительная доля которого сильно искажает индикатрису рассеяния света. Мы попытались провести учет рассеяния от микрогеля по схеме Ланге [16, 17], позволяющей получать молекулярные массы части образца, не содержащей микрогеля, M_{2w} и микрогеля M_{1w} , а также их весовые доли γ_2 и γ_1 ($\gamma_2 + \gamma_1 = 1$). Не вдаваясь в детали расчета, приведем некоторые результаты такой обработки (вторая половина таблицы). Видно, что, хотя содержание микрогеля в образцах сильно возрастает при увеличении конверсии, оно не превышает 2% и не вносит существенного вклада в процесс образования макросетки. Кстати, и в образце IV, состоящем из растворимого сополимера и микрогеля, значение $\gamma_1 \approx 5\%$ относится только к растворимой части, т.е. $\gamma_1 / (\Psi_p + \Psi_r) \approx 1,1\%$. С ростом степени превращения заметно уменьшается M_{1w} микрогеля. Скорее всего, слишком крупные частички образующиеся в результате роста или коагуляции более мелких, отфильтровываются и теряются в незаметных для гравиметрического анализа количествах. Трудно объяснимым оказалось монотонное возрастание молекулярной массы M_{2w} .

Следует заметить, что метод Ланге требует получения индикатрисы рассеяния с высокой степенью точности, причем в диапазоне углов, не достижимых при измерениях на приборе «Sofica». К тому же сама индикатриса искажается за счет полидисперсности, разветвленности и объемных эффектов [18]. С целью проверки правильности расчета были сняты седиментационные диаграммы образцов I—III в *n*-хлорбутане (концентрация растворов 0,07 г/дл) при 20° и скорости вращения ротора 50 000 об/мин на аналитической ультрацентрифуге «МОМ 3170» с помощью абсорбционной оптики в ультрафиолетовом свете. Суммарный коэффициент поглощения образцов сополимера стирола с дималеинатом для $\lambda = 0,26$ мкм был равен 1,5 (2,2 для ПС и 1,0 для дималеинатной компоненты; весовое содержание стирольных звеньев $\alpha = 0,43$). Фотографии фотометрировали на двулучевом микрофотометре ИФО-451. Типичная фотометрограмма приведена на рис. 1. Расчет интегральных кривых распределения $W(S)$ по коэффициентам седиментации dS проводили с учетом диффузии [19] и в предположении, что $d\alpha/dS = 0$. Это необязательное условие приходится вводить, чтобы получить $W(S)$ из диаграмм, снятых с помощью одной оптической схемы регистрации седиментирующей границы [20]. Оправданием такого допущения служит тот факт, что изучаемые образцы получены в довольно узком интервале суммарной конверсии сомономеров $\Psi_p = 7,8 - 17,9\%$. Как видно из рис. 2, зависимости $W(S)$ для трех образцов с хорошей точностью ложатся на одну кривую, т.е. средние молекулярные массы их одинаковы. На фотометрограммах рис. 1, соответствующих временам опыта сразу после достижения скорости вращения 50 000 об/мин, всегда регистрировали в придонной области кюветы избыточное над уров-

нем плато поглощение света, площадь которого составляет 1–2% от площади седиментирующей границы. По-видимому, эта осажденная часть образца является микрогелем.

В свете полученных данных следует сделать вывод, что применение метода Ланге в нашем случае приводит к некорректным результатам. Вплоть до конверсий $\sim 18\%$ в системе накапливается только растворимый сополимер постоянной ММ, причем одна из двух двойных концевых связей дималеината в нем не «задействована». Этому обстоятельству способствует малая величина константы взаимного присоединения малеинатной компоненты. К тому же эффективная константа присоединения «подвешенных» малеинатных связей к стиролу, по-видимому, еще мень-

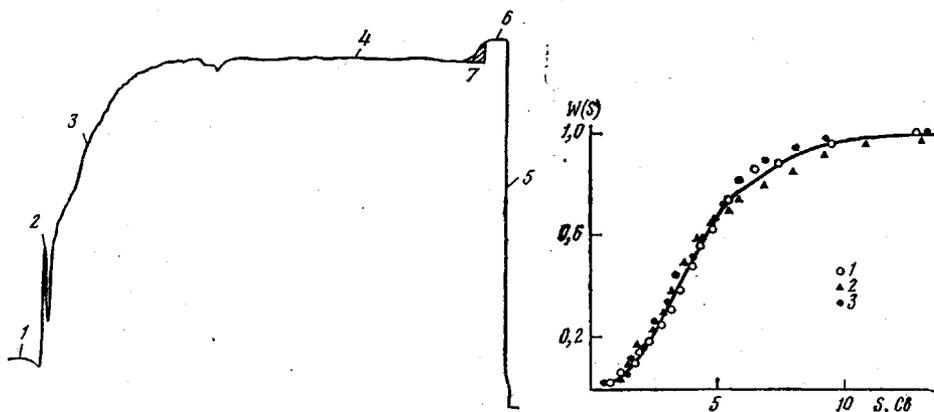


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Типичная фотометрограмма раствора образца II в МЭК ($c=0,07$ г/дл). Цифрами обозначены участки поглощения, соответствующие воздуху в кювете (1), мениску (2), границе растворитель – раствор (3), раствору (плато) (4), реперному отверстию противовеса (5), промежутку между дном кюветы и реперным отверстием (6), микрогелю образца (заштрихованная область) (7). Время центрифугирования 30 мин после достижения скорости вращения 50 000 об/мин

Рис. 2. Интегральные кривые $W(S)$ распределения по коэффициентам седиментации для образцов I (1), II (2), III (3)

ше, чем у свободной молекулы дималеината. «Перекачка» растворимой части в макрогель носит критический характер, как видно из сравнения значений Ψ_p и Ψ_r образцов III и IV. В довольно узком интервале времени реакции и полимеризационного инкремента почти весь образовавшийся до этого растворимый продукт трансформируется в трехмерный гель. В дальнейшем рост массы сеточного материала подавляет реакцию образования растворимого сополимера.

Эти данные позволяют представить следующий механизм гелеобразования в нашей и подобных системах. Накопление в реакционном объеме растворимого полимерного материала при некоторой специфической для данной системы степени конверсии приводит, по-видимому, к резкому изменению физического состояния системы, напоминающему фазовое расслоение, скорее всего, на микроуровне. Вследствие этого наблюдается сильный концентрационный эффект увеличения вероятности эффективного столкновения «подвешенных» двойных связей с радикалами соседних макромолекул. Образуются агрегаты трехмерной сетки, в которых в дальнейшем преимущественно и идет реакция. Часть растворимого полимерного материала ($\Psi_p \approx 3\%$), оставшаяся в растворе, довольно быстро присоединяется к гелю или физически иммобилизуется сеткой, делая невозможным его экстракцию. Следует отметить, что по предварительным данным точка гелеобразования зависит не только от концентрации полимера в системе, но и от скорости полимеризации, т. е. конкурируют процессы образования растворимого полимера и выделения геля.

Рассмотренный здесь механизм гелеобразования является альтернатив-

ным по отношению к трактовке полимеризации таких бифункциональных мономеров, как олигоэфирметакрилаты [1, 2], олигокарбонатметакрилаты [21] или их сополимеризации с винильными мономерами [5]. Специфика подобных соединений состоит в большой активности функциональной двойной связи при присоединении к «своему» радикалу или в близких активностях каждой компоненты сомономеров. В этих случаях «зародыши» в виде частиц геля (глобулы) образуются на более ранних стадиях. Хотя наряду с глобулами иногда образуется растворимый полимер, но его или слишком мало, или невозможно выделить. Таким образом, при полимеризации (сополимеризации) полифункциональных олигомеров в массе возможны как минимум два механизма образования трехмерной сетки.

Авторы благодарят Т. А. Воронину за синтез дистирола.

ЛИТЕРАТУРА

1. Королев Г. В. Докл. I Всес. конференции по химии и физико-химии полимеризационных олигомеров. Черноголовка: ОИХФ, 1977.
2. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1976, с. 277.
3. Могилевич М. М. Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования. М.: Химия, 1977, с. 74.
4. ШклярOVA Е. И., Голубев В. Б., Zubov В. П., Кабанов В. А. Высокомолек. соед., А., 1980, т. 22, № 5, с. 1001.
5. Больбит Н. М., Френкель С. Я. Высокомолек. соед., А, 1978, т. 20, № 2, № 294.
6. Nollen K., Funke W., Hamann K. Makromolek. Chem., 1966, B. 96, S. 248.
7. Ушаков С. И., Николаев А. Ф., Горонцева А. М., Призно М. С. Ж. прикл. химии, 1959, т. 32, № 3, с. 667.
8. Кесслер И. Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе. М.: Мир, 1964, с. 136.
9. Funke W., Jebhard W., Hoth H., Hamann K. Makromolek. Chem., 1958, B. 28, S. 17.
10. Dunn A. S., Stead B. D., Melville H. W. Trans. Faraday Soc., 1954, v. 50, № 3, p. 279.
11. Хэм Д. Соплимеризация. М.: Химия, 1971, с. 17.
12. Funke W., Knödler S., Feinauer R. Makromolek. Chem., 1961, B. 49, S. 52.
13. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973, гл. 5.
14. Эскин В. Е., Короткина О. З. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 10, с. 2216.
15. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 276.
16. Lange H. Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1970, B. 240, № 1, S. 747.
17. Lange H. Kolloid.-Z. und Z. für Polymere, 1972, B. 250, № 3, S. 775.
18. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973, гл. 3.
19. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.-Л.: Наука, 1965, гл. 2.
20. Больбит Н. М. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 1, с. 200.
21. Баркалов И. М., Брикеништейн А. А., Гольданский В. И., Кирюхин Д. П., Мунитес В. М., Радугина А. А. Докл. АН СССР, 1975, т. 222, № 6, с. 1357.

Филиал Научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
10.IV.1981

KINETICS OF THE NETWORK FORMATION ON INITIAL STAGES OF RADIATION-INDUCED THREEDIMENSIONAL COPOLYMERIZATION OF α, ω -DIBUTYL-*bis*-MALEATE TRIETHYLENE GLYCOL WITH STYRENE

*Bol'bit N. M., Bol'shakova T. A., Fatzi N. Kh.,
Chiktn Yu. A.*

Summary

The radiation-induced copolymerization of α, ω -dibutyl-*bis*-maleate triethylene glycol (dimaleate) with styrene in bulk has been studied for the ratio of initial molar concentrations of styrene to dimaleate being equal to 1.9. Up to ~18% conversion only soluble copolymer is formed. Per ~3.5 units of styrene in this copolymer 1 unit of dimaleate with one unreacted double bond is detected. The soluble product contains the negligible amount of microgel (~1%). Then in the narrow range of conversion the transformation of the main part of soluble copolymer into macrogel proceeds. This fact is apparently the result of the change of physical state of the system alike the microphase separation resulting in essential increase of the probability of reaction between propagating radicals of neighboring molecules and maleate bonds. The lower activity of these bonds comparing with free ones is mentioned.