ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А)XXVII 1985 № 8

УДК 541.64:542.952.

ПОЛУЧЕНИЕ РАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ ИЗ ДИМЕТАКРИЛАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

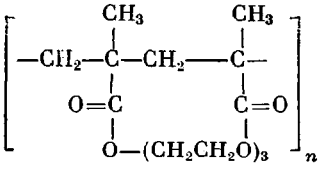
Больбит Н. М., Изюмников А. Л., Рогожкина Е. Д., Файзи Н. Х., Чикин Ю. А.

Показана возможность получения растворимых (со)полимеров при полимеризации α, ω-диметакрилатов в разбавленных растворах при радиационном и «вещественном» способах инициирования. В полимере на основе ТГМ-3 отсутствуют свободные двойные связи. По данным вискозиметрии, светорассеяния и ГПХ проведена оценка величин статистического сегмента Куна и параметра заторможенности внутреннего вращения растворимого полимера ТГМ-3. Совокупность экспериментальных факторов обусловлена циклолинейным строением растворимого полимера, содержащего одно—два длинноцепочных ветвления на макромолекулу.

Возможность получения растворимых (со)полимеров из полифункциональных виниловых соединений показана в ряде случаев: 1) при проведении полимеризации до малых (≤1%) степеней конверсии [1]; 2) в условиях окислительной сополимеризации [2]; 3) при низкотемпературной постполимеризации [3], а также при полимеризации метакрилового ангидрида в разбавленных растворах [4]. Образование растворимого сополимера ТГМ-3 со стиролом (при степенях конверсии до 10%), сосуществующего в полимеризационной массе наряду с гелем, было установлено в работе [5].

Циклизация, т. е. включение «подвешенной» связи (двойной связи в боковой цепи) в «свою» растущую полимерную цепь, имеет общий характер в реакциях сшивания [6]. Наличие циклизации продемонстрировано при сополимеризации стирола с диметакрилатэтиленгликолем (ДМЭГ) [7]. Было показано, что существуют пороговые значения концентрации ДМЭГ, ниже которых образуется только растворимый полимер, не содержащий двойных связей и имеющий циклы в основной цепи.

Естественно было предположить, что понижение концентрации бифункционального мономера (ТГМ-3) в растворе ниже порогового значения может привести к такой ситуации, когда подвешенная двойная связь войдет в полимерную цепь и образует цикл (кольцо) раньше, чем к растущей цепи присоединится следующая молекула. В этом случае возможно получение полностью растворимого, линейного (или слабо разветвленного) полимера с кольцевыми структурами в основной цепи, т. е. полимера циклолинейной структуры типа



Использовали диметакрилаты этилен- и триэтиленгликоля, очищенные вакуумной перегонкой по методике [8] до индивидуальных веществ (99,99%).

Растворители очищали ректификацией, перекись бензоила (ПБ) – перекристаллизацией по обычным методикам. Остальные олигомеры и используемые вещества дополнительно не очищали. Растворы олигомеров в ампулах обезгаживали трех-четырехкратно. Полимеризацию инициировали либо ПБ при 60–70° (3–10% от количества олигомера), либо γ-лучами ^{60}Co с интенсивностью 0,5 Гр/с при комнатной температуре. Концентрацию олигомера (0,5–2%) подбирали таким образом, чтобы

среднее расстояние между олигомерными молекулами было примерно на порядок больше расстояния между двойными связями в одной молекуле. Время полимеризации варьировали от 2 до 8 ч.

После прекращения полимеризации содержимое ампулы фильтровали для отделения геля, а растворимый полимер-поли-ТГМ-3 (**ПТГМ**) – осаждали гептаном. Содержание двойных связей в растворимом полимере анализировали методом ИК-спектроскопии на двухлучевом спектрометре «Specord IR-75».

Светорассеяние растворов ПТГМ в МЭК (и в ТГФ) измеряли на нефелометре «Sofica» при длине волны падающего света $\lambda=546$ нм и 25°. Растворы и растворители очищали от пыли фильтрованием через фильтры «Cartorius» (диаметр пор 0,15 мкм). После фильтрования растворы ПТГМ не обнаруживали заметной угловой

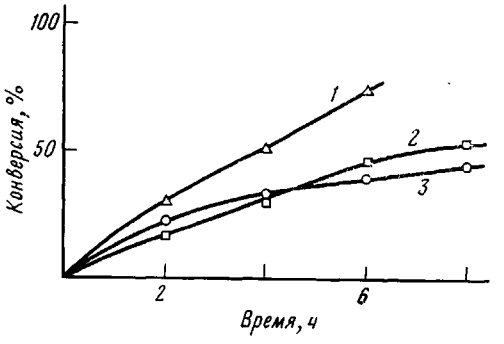


Рис. 1

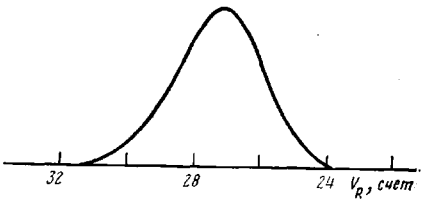


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ТГМ-3 в МЭК. [ТГМ-3]=2 (*1*), 1 (*2*) и 0,5 об.% (*3*); температура 22 (*1*) и 65° (*2*, *3*); *1* – γ-инициирование, *2*, *3* – ПБ в количестве 5,3 (*2*) и 8% (*3*)

Рис. 2. Гель-хроматограмма образца растворимого полимера ПТГМ с $M_w=18\cdot10^3$

зависимости интенсивности светорассеяния. Значения инкремента показателя преломления растворов ПТГМ, измеренные на дифференциальном рефрактометре, составляли 0,123 см³/г в МЭК и 0,095 см³/г в ТГФ ($\lambda=546$ нм).

ГПХ-анализ образцов проводили в ТГФ на приборе «Waters» (модель 200), прокалиброванном по стандартным ПС, на наборе колонок 20, 10^2, 10^3 и $2{,}5\cdot10^3$ нм [9].

Значения характеристической вязкости [η] в ТГФ при 25° измеряли с помощью вискозиметра типа Бишофа.

Температурные переходы определяли методом ДТА на дериватографе *Q* 1500 Д.

Для выяснения строения молекул растворимых полимеров из ТГМ-3 проводили их гидролиз по сложноэфирным группам, после чего выделяли и анализировали «характеристический» полимер (в данном случае полиметакриловую кислоту) [10].

Кинетика полимеризации ТГМ-3 в растворе в МЭК при инициировании ПБ и γ-радиацией характеризуется монотонным падением скорости процесса, что типично для полимеризации в растворе (рис. 1). Следует заметить, что скорость полимеризации незначительно зависит от концентрации ПБ (в пределах 3–10% от веса ТГМ-3), вида раствори-

Таблица 1

Полимеризация ТГМ-3 в различных растворителях при 65°

Растворитель	Концентрация ТГМ-3, вес. %	ПБ, % от количества ТГМ-3	Время реакции, ч	Выход, %	
				ПТГМ	гель
Бутилацетат	0,41	7,6	4	20	16
Бутилацет + додецилмеркаптан	1,1	4,5	4	5	49
Циклогексан + додецилмеркаптан	1,1	8,0	2	0	80
Ацетон	0,54	7,0	7	43	45
Циклогексанон	0,61	4,6	5	45	0
	0,4	7,4	9	84	0
МЭК	0,54	8,1	4	32	0
	2,3	3,3	7	54	0
	7,6	γ-инициирование	6	59	25

теля и исходной концентрации ТГМ-3 в тех случаях, когда образуется растворимый полимер. Если образуется гель, скорость реакции заметно выше (табл. 1), что легко связать с уменьшением скорости обрыва в частицах геля.

Из табл. 1 видно, что только растворимый полимер можно получить лишь в растворах в МЭК и циклогексаноне при достаточно низких ($\leqslant 2\%$) концентрациях ТГМ-3. При более высоких концентрациях, а также в ацетоне и бутилацетате образуется как растворимый полимер, так и гель. В циклогексане получается только гель. По-видимому, и увеличение концентрации и ухудшение термодинамического качества растворителя способствуют увеличению скорости присоединения следующей молекулы олигомера по сравнению с конкурирующей реакцией циклизации. В полимерной цепи остаются «подвешенные» двойные связи, дальнейшее превращение которых приводит к сшиванию.

Добавление сильного передатчика цепи (додецилмеркаптана) не только не уменьшает количества геля, а наоборот, увеличивает его. Это, вероятно, связано с тем, что передача радикала происходит раньше, чем в полимерную цепь включается двойная связь боковой цепи. К тому же «мертвые» полимерные молекулы, образующиеся в результате акта передачи цепи на модификатор, имеют относительно небольшую ММ и обладают повышенной подвижностью в растворе, что облегчает присоединение подвешенной двойной связи к радикалу сетчатого геля.

Возможность получения растворимых (со)полимеров из других полифункциональных олигомеров при проведении полимеризации в растворе показана в табл. 2. Полностью растворимые продукты получены лишь для ТГМ-3 и ее сополимера со стиролом. В остальных случаях растворимый полимер либо вообще не получается, либо образуется растворимый полимер и гель.

В ИК-спектрах растворимых (со)полимеров (за исключением полимера на основе ДМЭГ) отсутствует полоса поглощения 1645 $см^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям двойной связи. Отметим, что при полимеризации метакриловых олигомеров в массе полное исчерпание двойных связей, как правило, не достигается [1, 11, 12]. Полное израсходование двойных связей свидетельствует, по-видимому, в пользу гипотезы о циклополимеризации, т. е. присоединении подвешенной двойной связи к основной цепи. В случае полимера на основе ДМЭГ содержание двойных связей составляет $\sim 12\%$ от исходного количества. Видимо, из-за большей жесткости цепочки между метакрилатными двойными связями и в этом случае следующая молекула присоединится раньше, чем прореагирует двойная связь в боковой цепи. Наличие этих связей опять же приводит в дальнейшем к сшиванию макромолекул.

Структура ПТГМ была детально исследована с помощью ряда методов. Различные молекулярные характеристики ПТГМ, найденные методами светорассеяния, вискозиметрии и ГПХ, свидетельствуют в пользу предполагаемой модели полимерной цепи с кольцами в основной цепи. Разбавленные растворы некоторых образцов ПТГМ были слегка мутными,

Таблица 2

Выход полимера при полимеризации различных мономеров
(Концентрация мономера в МЭК 2 вес.%, γ-инициирование, комнатная температура)

Мономер	Время, ч	Выход, %	
		растворимый полимер	гель
ТГМ-3	4	55	0
ТГМ-3 + стирол (20 об. %)	5	20	0
ДМЭГ	5	7	62
Олигокарбонат (ОКМ-2)	4,5	20	28
Тетраметакрилатдиглицеринфталат (ТМГФ-11)	5	30	60

но после фильтрования не проявляли асимметрии светорассеяния. Концентрации растворов до и после фильтрования в пределах ошибки не различались, т. е. частицы микрогеля, вызывающие опалесценцию исходного раствора, присутствовали в ничтожном количестве.

Ниже приведены результаты измерения средневесовой молекулярной массы ПТГМ для двух серий опытов при различных конверсиях (0,5% ТГМ-3 в МЭК, 7% ПБ (в скобках 4,5% ПБ)).

Конверсия, %	22,0	(27,7)	32,0	(37,6)	45,5	(43,8)	51,5
$M_w \cdot 10^{-4}$	2,2	(2,5)	1,8	(2,4)	2,0	(1,4)	1,65

Видно, что имеется тенденция к уменьшению значений M_w с ростом конверсии, как это следует из теории квазистационарной полимеризации в растворе [13].

Полидисперсность образцов была оценена методом ГПХ [9]. На рис. 2 приведена типичная гель-хроматограмма образца ПТГМ с $M_w=18\cdot10^3$. По данным ГПХ, полидисперсность в ходе процесса практически не меняется, причем отношение средних ММ $M_w/M_n=1{,}5-1{,}6$, а $M_z/M_w=1{,}4-1{,}5$. Эти данные свидетельствуют в пользу квазистационарности процесса.

Величина M_w характеристического полимера, выделенного после гидролиза образцов ПТГМ, во всех случаях составляла $5{,}5-6\cdot10^3$. При гидролизе сложноэфирных групп молекулы ТГМ-3 отщепляется 0,4 ее массы. Поэтому линейные цепи исходного полимера имеют $M\sim1\cdot10^4$. (Контрольные опыты показали, что гидролиз полимеров эфиров метакриловой кислоты активирует разрыв основной цепи —С—С—, в то время как сама полиметакриловая кислота в тех же условиях не деструктирует.) С учетом вышесказанного можно считать, что макромолекулы ПТГМ с $M_w=1{,}5-2{,}5\cdot10^4$ имеют не более одной — двух точек ветвления, т. е. сложноэфирных мостиков между цепями. Подавляющая часть подвешенных двойных связей расходуется в реакции внутрицепной циклизации. Вероятность же образования чисто лестничного полимера крайне мала.

Невозмущенные размеры цепей образца ПТГМ были оценены по величине его $[\eta]=0{,}01$ м³/кг в ТГФ с использованием известного соотношения Флори — Фокса [14]

$$[\eta]=\Phi_0\frac{(\overline{h_\theta^2})^{3/2}}{M}\alpha^3, \qquad (1)$$

где $\Phi_0=2{,}86\cdot10^{21}$ — константа Флори, $\overline{h_\theta^2}$ — невозмущенный средний квадрат расстояния между концами цепи, α — коэффициент набухания клубка. По данным светорассеяния растворов этого образца в ТГФ, $M_w=22\cdot10^3$, а величина второго вириального коэффициента $A_2\approx0$. Поэтому можно считать, что $\alpha\approx1$. В результате расчетов для ПТГМ получено значение сегмента Куна $A=2{,}2$ нм. Эта величина заметно выше значений $A=1{,}51$ нм для ПММА и 1,66 нм для полибутилметакрилата [14]. В принципе, этого следовало ожидать, поскольку регулярное замыкание боковой цепи на основную цепь в соседнем звене увеличивает ее равновесную жесткость. Степень этого увеличения зависит от жесткости образующегося кольца, и в предельном случае абсолютно жесткого кольца (при неизменной степени заторможенности внутренних вращений σ) величина сегмента A должна быть вдвое больше, чем у линейного аналога без колец в основной цепи. Но с другой стороны, чем жестче кольца, тем длиннее соответствующие виртуальные связи, что может привести к понижению заторможенности внутреннего вращения вокруг этих связей вследствие уменьшения взаимозависимости вращений. В определенной мере это справедливо для цепей ПТГМ. Действительно, если принять, что кольца в ПТГМ абсолютно жесткие, то при полностью свободном вращении вокруг виртуальных связей величина сегмента $A_{св}=0{,}755$ нм. Степень заторможенности в реальных цепях ПТГМ $\sigma=(A/A_{св})^{1/2}=1{,}7$, тогда как для ПММА $\sigma=2{,}0$, а для полибутилметакрилата $\sigma=2{,}1$. Поскольку кольца ПТГМ не являются абсолютно жесткими, найденную для них величину $A=2{,}2$ нм можно считать вполне реальной.

Данные ГПХ-анализа образца ПТГМ согласуются с результатами светорассеяния и вискозиметрии. Действительно, предполагается, что разделение макромолекул полимера в методе ГПХ происходит в соответствии с их гидродинамическими объемами, которые пропорциональны величине произведения $[\eta]M$. Из условия равенства гидродинамических объемов молекул исследуемого и стандартного полимеров, используя соотношение (1), для величины ММ исследуемого полимера можно записать

$$M=\alpha_0^3\Phi_0(A_0L_0)^{3/2}/[\eta], \qquad (2)$$

где α_0, A_0 и L_0 — коэффициент набухания, длина сегмента Куна и эквивалентная контурная длина стандартного полимера соответственно, а $[\eta]$ — характеристическая вязкость анализируемого полимера. Из гель-хроматограммы исследованного образца ПТГМ были вычислены следующие значения средних контурных длин макромолекул: $L_n=25{,}3$, $L_w=31{,}3$ и $L_z=40{,}4$ нм. Для ПС соответствующей ММ проведенная оценка дает $\alpha_0=1{,}1$. Тогда, согласно уравнению (2), для ПТГМ получаем $M_w=18{,}4\cdot10^3$, что близко к величине ММ этого образца, найденной методом светорассеяния. Небольшое различие в значениях ММ может быть обусловлено разным гидродинамическим взаимодействием в молекулах ПТГМ и ПС, определяющим эффективные размеры макромолекул в растворе.

Отметим, что гидродинамические данные не противоречат выводу, сделанному на основании результатов гидролиза образцов ПТГМ, поскольку наличие одного — двух узлов ветвления в макромолекулах уменьшает их размеры всего на 10—20% [15], что находится в пределах погрешности проведенной оценки размеров цепей ПТГМ.

Как было показано выше, наличие в циклах ПТГМ шарнирных соединений типа —С—О—С— незначительно уменьшает его равновесную гибкость. Одновременно модель линейной цепи с циклами предполагает увеличение кинетической жесткости такого полимера. Однако на дериватограммах образцов ПТГМ наблюдается переход при 100°, связанный с изменением теплоемкости полимера. Это значение T_c совпадает с $T_c\approx100°$ для ПММА. Физико-механические свойства ПТГМ определить не удалось, поскольку отлитые из раствора или отпрессованные образцы склонны к спонтанному растрескиванию.

Таким образом, совокупность полученных экспериментальных данных дает основание полагать, что при полимеризации ТГМ-3 в сильно разбавленном растворе образуется растворимый полимер циклолинейного строения, содержащий не более одного-двух узлов ветвления на макромолекулу.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В.* Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967, с. 247.
2. *Могилевич М. М.* Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования. М.: Химия, 1977, с. 74.
3. *Шклярова Е. И., Голубев В. В., Зубов В. П., Кабанов В. А.* Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1001.
4. *Matsumoto A., Kitamura T., Oiwa M.* Makromolek. Chem. Rapid Commun., 1981, B. 2, № 11, S. 683.
5. *Больбит Н. М., Френкель С. Я.* Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 294.
6. *Dusek K., Ilavsky M.* J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1975, № 53, p. 57, 75.
7. *Galina H., Rupicz K.* Polymer Bull., 1980, v. 3, p. 473.
8. *Дуфлот В. Р., Никулина И. Г., Чикин Ю. А., Фомин В. А., Киселев В. Я., Жидков В. И., Воробьев В. А.* А. с. 857107 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1981, № 31.
9. *Изюмников А. Л., Величко Т. Т., Кренцель Л. Б., Литманович А. Д.* Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 2, с. 326.
10. *Больбит Н. М.* А. с. 525706 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1976, № 31.
11. *Дуфлот В. Р., Файзи Н. Х., Чикин Ю. А.* Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 11, с. 2363.
12. *Мунихес В. М., Кузина С. И., Кирюхин Д. П., Михайлов А. И., Баркалов И. М.* Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 810.
13. *Багдасарьян Х. С.* Теория радикальной полимеризации. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 18.

14. *Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 126, 287.
15. *Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б.* Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978, с. 276.

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

Поступила в редакцию
13.XII.1983

SYNTHESIS OF SOLUBLE POLYMERS FROM DIMETHACRYLATE COMPOUNDS

Bol'bit N. M., Izyumnikov A. L., Rogozhkina Ye. D., Faizi N. Kh., Chikin Yu. A.

Summary

The possibility of synthesis of soluble (co)polymers polymerizing α,ω-dimethacrylates in dilute solutions by radiation and chemical methods of initiation is shown. In the polymer on the basis of triethylene glycol α,ω-dimethacrylate (TGM-3) no free double bonds was found. The values of statistical Kuhn segment and parameter of retardation of internal rotation of soluble TGM-3 polymer have been evaluated from the viscometric, light scattering and GPC data. Experimental data are explained by cyclolinear structure of the soluble polymer containing one-two long-chain branching per macromolecule.