УДК 541.64:542.952

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИМЕТАКРИЛАТТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С ОБРАЗОВАНИЕМ РАСТВОРИМЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Голиков И. В., Семянников В. А., Могилевич М. М.

Как известно, одной из особенностей полимеризации полифункциональных метакрилатов, в том числе и ОЭА, является образование уже с малых глубин превращения (<1%) трехмерных неплавких и нерастворимых полимеров [1]. Анализ механизма этого явления показал, что соотношение выходов нерастворимого и слабо разветвленного растворимого полимера (так называемого β-полимера) должно определяться условиями, влияющими на степень агрегирования первичных полимерных цепей, а именно длиной цепи, характером взаимодействия полимер — олигомер (растворитель), вязкостью реакционной среды и т. п. [2]. Действительно, при полимеризации ОЭА в тонких пленках на воздухе, когда длина полимерных цепей в присутствии O_2 снижается на ~2 порядка, удалось выделить растворимые полимеры как основной продукт до начала формирования трехмерного полимера и как часть золь-фракции после достижения точки геля [3, 4]. Имеются также отдельные указания, что β-полимер получали в условиях ограничения длины полимерных цепей при полимеризации ОЭА в разбавленных растворах CCl_4 в присутствии стирола [1], а также в присутствии соединений, катализирующих реакцию передачи цепи на мономер [5]. Попытки синтезировать β-полимеры полиметакрилатов с использованием традиционных агентов передачи цепи не привели к желаемым результатам.

В настоящей работе показана возможность трансформации процесса полимеризации полифункциональных метакрилатов в направлении образования только растворимых полимеров за счет применения катализаторов передачи цепи и соответствующего растворителя.

Диметакрилаттриэтиленгликоля (ТГМ-3) очищали адсорбционным методом на колонке с Al_2O_3 марки «для хроматографии», активированным прокаливанием при 400—450° в течение 1 ч. Катализатор — кобальтовый комплекс тетраметилового эфира гематопорфирина IX (Co—ТМГП) синтезировали и очищали по методикам [6, 7]. Инициатором служил ДАК, перекристаллизованный из насыщенного раствора в этаноле, ДМФА очищали перегонкой. Кинетику полимеризации изучали при 60° на дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1. ТГМ-3 перед полимеризацией продували аргоном для удаления растворенного кислорода. Растворимые продукты полимеризации ТГМ-3 отделяли от мономера многократным переосаждением гептаном. Ненасыщенность мономера и продуктов полимеризации определяли бромированием с предварительным омылением [8], а ММ на прецизионном эбулиографе ЭП-68.

Кинетические кривые радикально-инициированной полимеризации ТГМ-3 с добавками Co—ТМГП представлены на рис. 1. В присутствии катализатора передачи цепи скорость полимеризации в период автоускорения на стадии гель-эффекта уменьшается по мере увеличения [Co—ТМГП] от $1 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. При этом происходит все более значительное смещение начала периода автоускорения полимеризации в область бóльших глубин превращения. Такая особенность процесса отмечалась ранее при полимеризации ММА в присутствии Co—ТМГП и обычных передатчиков цепи [9].

Автоускорение полимеризации полифункциональных метакрилатов трактуют как следствие затруднения реакции обрыва полимерных радикалов по мере накопления сетчатого полимера [1]. Можно полагать, что уменьшение длин полимерных цепей увеличивает предел по конверсии, начиная с которого происходит переход реакции обрыва цепи в диффузионную область, а также снижает величину автоускорения в период

гель-эффекта по сравнению с наблюдаемой в отсутствие катализатора. Ингибирующего влияния Со—ТМГП на полимеризацию ТГМ-3 не отмечено: порядок реакции по концентрации инициатора равен 0,5 (рис. 2), начальные скорости полимеризации не зависят от [Со—ТМГП] (рис. 1).

Однако полимеризация ТГМ-3 в блоке при любых концентрациях катализатора вплоть до предельной растворимости его в мономере ($(4—5)\cdot10^{-3}$ моль/л) приводит к образованию лишь пространственно-сетчатых нерастворимых полимеров. Растворимый продукт полимеризации ТГМ-3 удается получить, когда процесс проводят в растворе ДМФА.

Кинетика полимеризации ТГМ-3 в ДМФА отличается от реакции в блоке более резким снижением скорости на стадии автоускорения с уве-

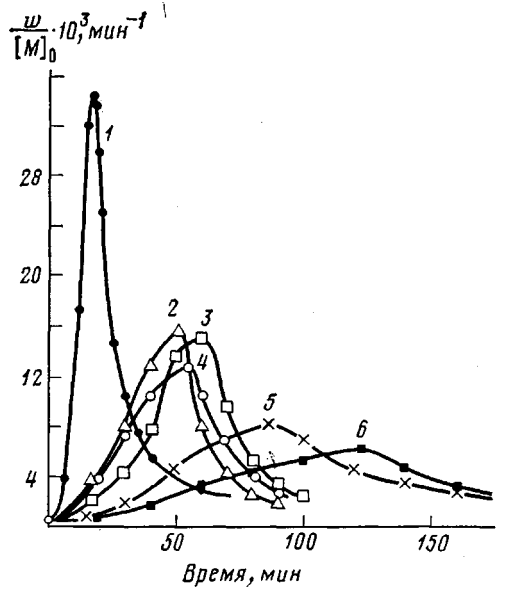


Рис. 1

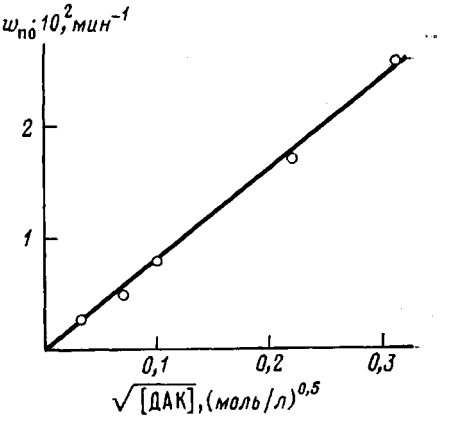
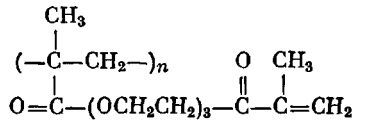


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ТГМ-3 в блоке при 60°; [ДАК]=0,1%; [Со–ТМГП], моль/л: *1* – 0; *2* – $1\cdot10^{-4}$; *3* – $3\cdot10^{-4}$; *4* – $5\cdot10^{-4}$; *5* – $1\cdot10^{-3}$; *6* – $2\cdot10^{-3}$

Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации ТГМ-3 в присутствии 60% бензола от концентрации инициатора при 60°. [Со–ТМГП]=$5\cdot10^{-3}$ моль/л

личением концентрации Со—ТМГП, вплоть до полного вырождения гель-эффекта (ср. кривые *4*, *5* и *6* на рис. 1 соответственно с кривыми *2*, *3* и *4* на рис. 3). При [Со—ТМГП]=$2\cdot10^{-3}$ моль/л скорость полимеризации остается постоянной на протяжении всего процесса (рис. 3, кривая *4*). В этом случае, когда [ТГМ-3]=40 мол.% в ДМФА и [ДАК]=$6{,}5\cdot10^{-3}$ моль/л при 60° и конверсии $\leqslant$30% образуются полимерные продукты, полностью растворимые в таких растворителях, как ацетон, бензол, толуол, четыреххлористый углерод. Растворимый полимер при нормальной температуре имеет консистенцию вязкой жидкости и характеризуется следующими показателями: $\overline{M}_n$=1600, $\overline{P}_n$=5,5, бромное число 50 г Br_2/100 г (одна двойная связь на звено). Ему может быть приписано следующее строение:



Этот высокофункциональный олигомер способен легко полимеризоваться

уже при нормальной температуре. Будучи нанесенным из раствора на подложку, за 1—2 ч он дает неплавкое и нерастворимое покрытие.

Возможно, в случае полимеризации ТГМ-3 в ДМФА в присутствии Со—ТМГП происходит как уменьшение длин полимерных цепей из-за каталитической передачи цепи на мономер, так и ослабление взаимодействия полимерных цепей в результате сольватации ДМФА за счет диполь-дипольных и дисперсионных сил. Именно так влияет сильно полярный растворитель на межмолекулярное взаимодействие моно- и полифункциональных метакрилатов [10]. Полимеризация ТГМ-3 в бензоле с Со—ТМГП не приводит к растворимым полимерам.

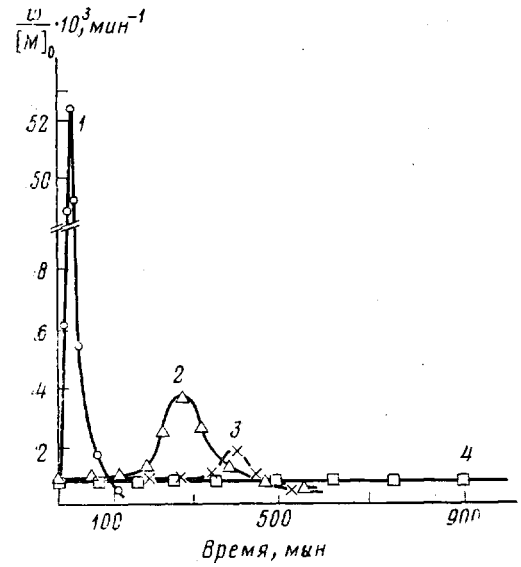


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации ТГМ-3 в ДМФА при 60°. [ТГМ-3]=40 мол.%, [ДАК]=0,1%, [Со–ТМГП], моль/л: *1* – 0; *2* – $0{,}5 \cdot 10^{-3}$; *3* – $1 \cdot 10^{-3}$; *4* – $2 \cdot 10^{-3}$

Полное вырождение гель-эффекта в случае образования только лишь растворимых полимеров может быть использовано как основа кинетической экспресс-методики в выборе условий получения β-полимера при изучении кинетики полимеризации полифункциональных метакрилатов.

Таким образом, на примере полимеризации ТГМ-3 показана возможность трансформации процесса полимеризации полифункциональных непредельных соединений в направлении образования растворимых, а не пространственно-сетчатых полимеров за счет применения катализаторов передачи цепи на мономер и соответствующего полярного растворителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В.* Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967, с. 158, 225, 121.
2. *Королев Г. В., Берлин А. А.* Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 11, с. 1654.
3. *Могилевич М. М., Суханова Н. А., Яблонский О. П., Королев Г. В.* Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1973, т. 16, № 12, с. 1898.
4. *Могилевич М. М., Суханова Н. А., Королев Г. В.* Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 7, с. 1478.
5. *Озерковский Б. В., Плотников В. Д., Рощупкин В. П.* Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 9, с. 1819.
6. *Пономарев Г. В., Розынов Б. В.* Химия гетероцикл. соединений, 1973, № 9, с. 1172.
7. *Ениколопов Н. С., Королев Г. В., Марченко А. П., Пономарев Г. В., Смирнов Б. Р., Титов В. И.* А. с. 664434 (СССР).– Опубл. в Б. И., 1980, № 7.
8. *Могилевич М. М., Архипов М. И.* Лакокрасоч. материалы и их применение, 1962, № 1, с. 57.
9. *Ениколопян Н. С., Смирнов Б. Р., Пономарев Г. В., Бельговский И. М.* В кн.: Каталитическая реакция передачи цепи на мономер при радикальной полимеризации. Черноголовка, 1980, с. 7.
10. *Смирнов Б. Р., Голиков И. В., Королев Г. В., Шапиро Ю. Е., Шутова И. В., Сухов В. Д.* Высокомолек. соед. А, 1977, т. 18, № 4, с. 735.

Ярославский политехнический институт

Поступила в редакцию
2.III.1984