

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXXI

1989

№ 3

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:547.39

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В БЕНЗОЛЕ В ПРИСУТСТВИИ ДВУХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

Котлярский И. В., Барановский В. Ю., Этлис В. С., Кабанов В. А.

В работе [1] исследовали радикальную полимеризацию метакриловой кислоты (МК) в водной среде в присутствии одновременно двух полимерных матриц из набора поливинилпирролидон (ПВП), ПЭГ, ПВС. При этом было показано, что полимеризация МК идет только по более «сильной» матрице: ПВП>ПЭГ>ПВС. Это объяснялось тем, что для нее величина критической длины цепи, при которой возможно кооперативное образование комплекса, меньше.

В работе [2] на примере системы МК – ПЭГ в бензole показана возможность реализации гетерогенной матричной полиреакции в растворе, при которой образующийся полимер – полиметакриловая кислота (ПМК) нерастворим в реакционной среде. В настоящей работе выполнено исследование гетерогенной полимеризации МК в бензole в присутствии одновременно ПВП и ПЭГ.

МК очищали двукратной перегонкой в вакууме при 12 мм рт. ст., использовали фракцию, кипящую при 60–61°. ПВП с $M=10^4$ и ПЭГ с $M=4 \cdot 10^4$ фирмы «Лоба Хеми» использовали без дополнительной очистки.

Пероксид бензоила (ПБ) очищали перекристаллизацией. Диазометан получали из нитрозометилмочевины по методу [3].

Полимеризацию МК проводили в терmostатируемом реакторе с мешалкой, термометром и обратным холодильником в атмосфере аргона. Концентрацию непрореагировавшей МК в периодически отбираемых пробах реакционной массы определяли бромид-броматным методом [4]. Образующиеся в результате полимеризации поликомплексы выделяли фильтрованием, промывали в реакторе бензолом при перемешивании, фильтровали и сушили в вакууме до постоянного веса. Состав поликомплексов определяли элементным анализом.

Для отделения матрицы от ПМК последнюю переводили в ПММА метилированием, для чего поликомплекс обрабатывали бензольным раствором диазометана. После отгонки бензола твердый остаток экстрагировали водой в приборе Сокслета и удаляли воду под вакуумом.

ИК-спектры образцов снимали на спектрофотометре ИР-75.

Предварительные исследования показали, что при радикальной полимеризации МК в бензole под действием ПБ в присутствии ПЭГ или ПВП образуются нерастворимые поликомплексы, причем поликомплекс ПМК·ПЭГ имеет эквимольный состав, а в поликомплексе ПМК·ПВП основово-мольное отношение ПВП : ПМК = 1,6.

При длительном перемешивании в бензole суспензии поликомплекса ПМК·ПЭГ с ПВП выделенный нерастворимый продукт содержит 3,6 вес.% азота (вместо 8,5 вес.% в поликомплексе ПМК·ПВП), а супернатант не содержит ПЭГ. Это означает, что в исследуемой гетерогенной

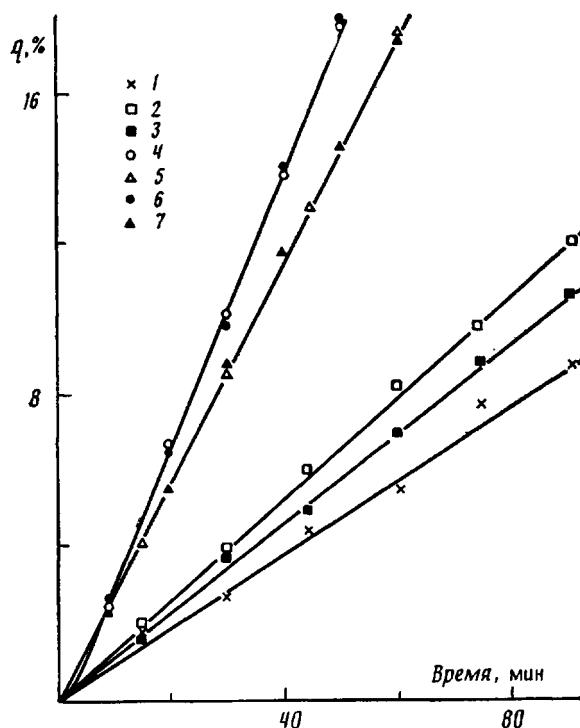


Рис. 1. Зависимость конверсии МК от продолжительности полимеризации без матриц (1); в присутствии ПЭГ (2), (3); ПВП (4), (5); ПВП+ПЭГ (6), (7). Условия полимеризации: $[МК]=0,2$ моль/л, $[ПБ]=3,72 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[ПВП]=[ПЭГ]=0,2$ моль/л (2, 4, 6); $[ПВП]=[ПЭГ]=0,1$ моль/л (3, 5, 7); 60°

системе не протекают макромолекулярные реакции замещения ПЭГ из его поликомплекса с ПМК более «сильной» матрицей — ПВП, как это имеет место в водном растворе [1]. По-видимому, в данном случае происходит адсорбция ПВП на поверхности частиц поликомплекса ПМК·ПЭГ.

На рис. 1 приведены зависимости конверсии МК от времени при полимеризации в бензоле в присутствии эквимольных количеств ПЭГ и (или) ПВП. Как видно из рисунка, скорость полимеризации v_n МК в присутствии ПЭГ возрастает в 1,5 раза и в 4 раза в присутствии ПВП, причем v_n МК в присутствии ПВП+ПЭГ равна v_n МК на ПВП. По данным элементного анализа мольное отношение ПВП : ПМК в образующемся продукте равно 1,6. Из этого следует, что в присутствии двух матриц полимеризация МК идет по более «сильной» матрице — ПВП. Однако эти данные не позволяют однозначно судить о механизме полимеризации МК в присутствии двух полимерных матриц.

Более детальную информацию можно получить при исследовании полимеризации МК в присутствии ПВП+ПЭГ, когда концентрация каждой матрицы меньше концентрации МК. Из рис. 1 видно, что в случае, когда $[ПВП]=[ПЭГ]=0,5$ [МК], полимеризация протекает со скоростью, равной скорости образования ПМК на ПВП. По данным элементного анализа, поликомплексы, образованные в результате полимеризации МК в присутствии ПВП и в присутствии ПВП+ПЭГ при конверсии МК 15%, имеют одинаковый состав, мольное отношение ПВП : ПМК = 1,5.

На рис. 2 приведены ИК-спектры ПЭГ, ПВП, поликомплекса ПМК·ПВП, поликомплекса, образующегося в результате полимеризации МК в присутствии ПВП+ПЭГ и матрицы, выделенной из этого поликомплекса. Как видно из рис. 2, ИК-спектры поликомплекса, полученного в ре-

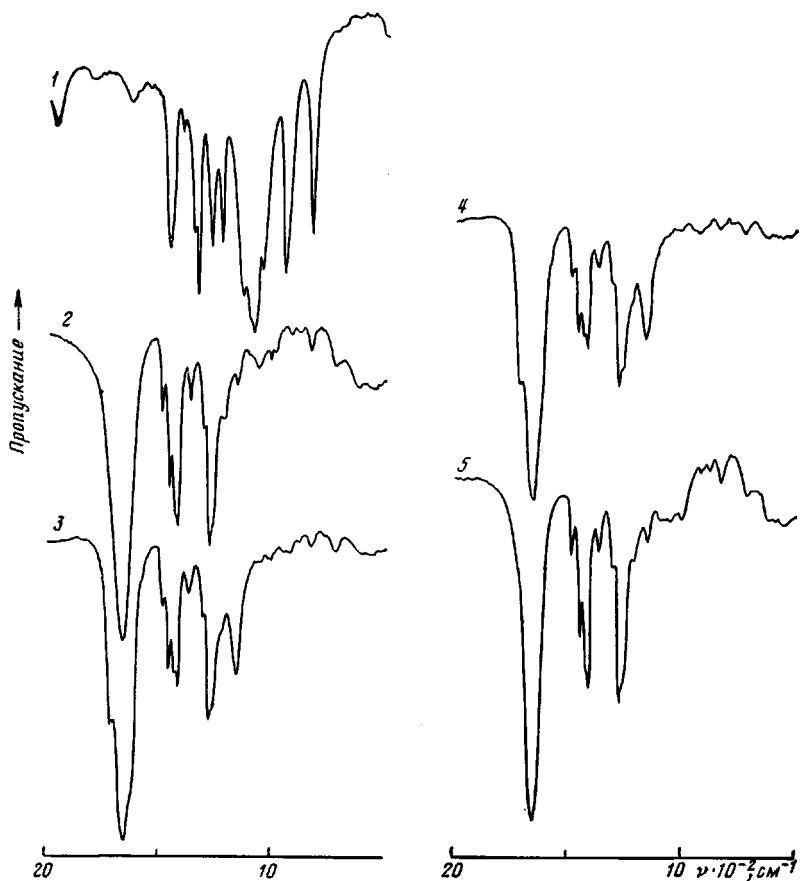


Рис. 2. ИК-спектры ПЭГ (1), ПВП (2), поликомплекса ПМК·ПВП (3), продукта полимеризации МК в присутствии ПВП+ПЭГ (4) и матрицы (5). Условия полимеризации: $[МК]=0,2$ моль/л, $[ПВП]=[ПЭГ]=0,1$ моль/л, $[ПБ]=3,72 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 60° , конверсия МК 15%

зультате полимеризации МК в присутствии ПВП+ПЭГ и поликомплекса ПМК·ПВП, идентичны, а ИК-спектр матрицы практически идентичен ИК-спектру ПВП, однако наличие слабой полосы в области 1100 см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям С—О—С, означает, что матрица содержит очень незначительное количество ПЭГ.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о высокоселективном связывании ПМК макромолекулами ПВП. Рассмотрим возможные причины наблюдаемого явления.

Известны два предельных механизма матричной полимеризации: в случае сильного взаимодействия матрицы и мономера последний адсорбируется на матрице, и рост дочерней цепи происходит по типу застежки-молнии (механизм I); в случае слабого взаимодействия рост цепи начинается в растворе, и после достижения критической длины цепи растущий макrorадикал ассоциирует с матрицей, и дальнейший рост цепи продолжается в контакте с макромолекулой матрицы за счет поступления мономера из раствора (механизм II).

При полимеризации МК в присутствии ПВП+ПЭГ возможны следующие предельные случаи.

1. При сильном взаимодействии мономерной МК как с ПВП, так и с ПЭГ (т. е. для обеих матриц реализуется механизм I) полимеризация МК протекала бы со скоростью, равной сумме v_n МК в присутствии ПВП

и ПЭГ, и продукт полимеризации содержал бы ПВП и ПЭГ в количествах, пропорциональных этим скоростям.

2. В случае сильного взаимодействия мономерной МК только с ПВП (т. е. имеет место механизм I для ПВП и механизм II для ПЭГ) ситуация была бы аналогична приведенному выше случаю.

3. В случае слабых взаимодействий МК как с ПВП, так и с ПЭГ (т. е. при реализации механизма II для ПВП и ПЭГ) и при условии, что критическая длина цепи ПМК, необходимая для ассоциации с ПВП, меньше, чем для ПЭГ, полимеризация МК будет протекать со скоростью, равной скорости образования ПМК на ПВП, и продуктом полимеризации будет поликомплекс ПМК·ПВП.

По-видимому, именно этот случай имеет место при полимеризации МК в бензоле в присутствии ПВП+ПЭГ, хотя нельзя полностью исключить наличие предварительной адсорбции МК на макромолекулах ПВП и ПЭГ.

Таким образом, при гетерогенной полимеризации МК в бензоле в присутствии ПВП+ПЭГ растущий в растворе макрорадикал ПМК, достигая критической длины цепи, селективно связывается макромолекулами ПВП с образованием поликомплекса ПМК·ПВП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паписов И. М., Недялкова Д. И., Аврамчук Н. К., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 9. С. 2003.
2. Котлярский И. В., Барановский В. Ю., Этлис В. С., Кабанов В. А. // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. «Состояние исследований и перспективы развития технологии получения и переработки (мет)акрилатов». Дзержинск, 1987. С. 31.
3. Синтез органических препаратов. Т. 2. М., 1949. С. 374.
4. Сиггия С., Ханна Д. Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. М., 1983. С. 300.

Поступила в редакцию
12.IV.1988

УДК 541.64:542.954

О КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССАХ ОТВЕРЖДЕНИЯ КАРБАМИДНЫХ СМОЛ

Кузнецов В. В., Матюхина О. С., Гурман И. М., Силинг М. И.

В настоящее время интенсивно развиваются исследования в области колебательных реакций [1]. В полимерной химии описан процесс подобного рода — отверждение карбамидных смол (КС) без наполнителей при 140°, в ходе которого концентрация метилольных групп в реакционной смеси изменяется по колебательному закону [2].

Нами проведены исследования кислотного отверждения КС при комнатной температуре в композиционном материале (клеевая фанера) в условиях, близких к производственным. В этих условиях наблюдаются колебания концентрации метилольных групп с периодом ~8 сут (рисунок). Примерно с тем же периодом (рисунок) наблюдаются колебания механической прочности образцов во время выдержки КС без наполнителей при комнатной температуре [3].

Следовательно, отверждение КС действительно протекает в колебательном режиме. Это новое явление в химии полимеров, представляющее несомненный научный и практический интерес, не получило до сих пор