

УДК 541.64:542.952

© 1990 г. О. В. Павлова, С. М. Киреева, И. И. Романцова,  
Ю. М. Сивергин

## ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИАЛЛИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Изучена внутримолекулярная циклизация на предгелевой стадии радикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров на примере диаллиловых эфиров изофтальевой кислоты в широком интервале ММ. Установлено образование короткоцепочных сильноразветвленных полимеров, содержащих значительное количество внутримолекулярных циклов. Степени разветвленности и циклизации макромолекул практически не зависят от ММ, а содержание циклов определяется химической природой мономерного звена. Получены прямые количественные данные, свидетельствующие о значительной роли циклизации на предгелевой стадии радикальной полимеризации, что является характерной особенностью полимеризационного механизма образования сетчатых полимеров.

Совокупность экспериментальных и теоретических работ, посвященных изучению процессов образования трехмерных полимеров, свидетельствует о значительной внутримолекулярной циклизации. В большинстве случаев информация о роли внутримолекулярных реакций в той или иной системе основывается на косвенных данных, так как количественное экспериментальное исследование циклизации в процессах образования полимерных сеток затруднено. Как правило, для этих целей проводят сопоставление экспериментальных значений характеристик процесса с предсказаниями аналитических теорий, построенных в пренебрежении внутримолекулярными реакциями. К числу таких характеристик относятся точка гелеобразования [1, 2], выход золь-фракции [3], оценки внутримолекулярной подвижности, полученные методом ЯМР [4], данные вискозиметрии [5], данные по высокоэластичности сетчатых полимеров [6] и др.

Особый интерес представляет исследование внутримолекулярной циклизации в процессе радикальной полимеризации, поскольку в настоящее время накоплено большое количество косвенных данных, свидетельствующих об интенсивной циклизации уже на начальной стадии реакции [1, 4, 5]. В связи с этим представляется актуальным получение прямых количественных характеристик этого явления. Весьма эффективным для этой цели может служить метод химической деструкции разветвленных полимеров по группам, расположенным вблизи узла разветвления [7]. Применение этого метода позволило [8, 9] найти количественное соотношение внутри- и межмолекулярных реакций при сополимеризации и сплавлении полимеров.

Цель настоящей работы — изучение особенностей топологической структуры полидиаллиловых эфиров (ПДАЭ) на предгелевой стадии радикальной полимеризации.

Разветвленный полимер диаллилизофталата (ПДАИФ) получали блочной радикальной полимеризацией в присутствии перекиси бензоила и выделяли на предгелевой стадии полимеризации при конверсии 11,5% (гелеобразование наступает при конверсии 22–24%). Условия полимеризации и способ выделения полимера описаны в работе [10].

Определение топологических характеристик в широком интервале ММ проводили на фракциях ПДАИФ, выделенных методом дробного осаждения из 3,5%-ных растворов в бензоле, аналогично тому, как это делалось в работе [11]. Для изучения то-

Таблица 1

## Топологические характеристики фракций разветвленных ПДАИФ

$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{P}_n$	$x$	$\bar{P}_{n_B}$	$m$	$\frac{m}{\bar{P}_n}$	$r$	$\frac{r}{\bar{P}_n}$
100,0	407	0,38	13,5	29,1	0,07	68,4	0,17
53,6	218	0,36	14,0	14,6	0,07	46,4	0,22
33,9	138	0,33	13,8	9,0	0,07	38,1	0,28
24,5	100	0,35	14,0	6,1	0,06	23,7	0,24
16,5	67	0,35	12,0	4,6	0,07	15,5	0,23
11,9	48	0,37	12,0	3,1	0,06	9,5	0,20
8,5	35	0,32	12,0	1,9	0,06	10,6	0,31
6,8	28	0,31	13,4	1,0	0,04	9,5	0,34
4,8	20	0,42	14,0	0,4	0,02	2,7	0,14
3,2	13	0,39	13,4	—	—	2,9	0,22
1,8	7	0,43	—	—	—	—	—

Полиции использовали метод химической деструкции: проводили щелочной гидролиз исходных разветвленных полимеров с последующим реацетилированием полиаллилового спирта уксусным ангидридом и получением полиаллилацетата. Расчет топологических характеристик проводили на основе анализа ММ как исходных разветвленных полимеров, так и составляющих их ветвей – реацетилированных продуктов щелочного гидролиза ПДАИФ. ММ разветвленных полимеров и линейных продуктов омыления определяли методами эбулиоскопии и ГПХ. Содержание непрореагировавших двойных связей определяли методами озонирования и ИК-спектроскопии.

В табл. 1 приведены топологические характеристики исследованных ПДАИФ. Видно, что степень ненасыщенности всех фракций (доля непрореагировавших двойных связей)  $x$  существенно  $<0,5$ , что свидетельствует о наличии статистических разветвлений и внутримолекулярных циклов. В пределах погрешности определения эта характеристика постоянна в широком интервале изменения ММ. Отметим, что постоянство степени остаточной ненасыщенности было обнаружено также для полидиаллилсебацината (ПДАС) [11]. Однако значения  $x$  для ПДАИФ ниже, чем для ПДАС, что свидетельствует о различиях в топологической структуре двух полимеров.

Постоянство степени остаточной ненасыщенности по ходу радикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров подтверждено также прямым машинным экспериментом [12, 13]. Этот результат связан с особенностями внутримолекулярной циклизации – каждый радикал взаимодействует преимущественно с непрореагировавшими двойными связями, близлежащими по цепи, поэтому ход этого процесса не меняется с ростом степени полимеризации  $\bar{P}_n$  [14].

Рассмотрим параметры разветвленности ПДАИФ. Основными характеристиками являются средние длины ветвей  $\bar{P}_{n_B}$  и количество точек разветвления  $m = n - 1 \left( n = \frac{\bar{P}_n}{\bar{P}_{n_B}} \right)$  (табл. 1). Видно, что длины ветвей невелики. Это связано с аллильной природой мономерного звена. Аналогичный результат наблюдали для ПДАС [11], т. е. при радикальной полимеризации диаллиловых эфиров образуются короткоцепные статистически разветвленные полимеры.

В исследуемых полимерах нужно учитывать также гребнеобразные разветвления, образованные подвешенными двойными связями. В общем случае при высокой степени полимеризации гребнеобразные полимеры можно рассматривать как линейные большей толщины. Однако для ПДАЭ длина гребнеобразных ветвей равна длине мономерного звена и сопоставима с длиной статистических ветвей (табл. 1), поэтому необходимо учитывать оба типа разветвленности.

Из табл. 1 видно, что степени разветвленности  $m/\bar{P}_n$  ПДАИФ практически не зависят от степени полимеризации, как и в случае ПДАС [11], т. е. накопление ММ ПДАЭ происходит путем увеличения количества ветвей при постоянной степени разветвленности. Установлено, что степени разветвленности двух полимеров практически совпадают. Поскольку со-

Таблица 2

**Коэффициенты линейных зависимостей количества точек разветвления  
от степени полимеризации**

$k_i/k_p$	$a_1$	$b_1$	$\rho$
0,05	$0,117 \pm 0,004$	$-0,22 \pm 0,07$	0,998
0,03	$0,099 \pm 0,003$	$-0,26 \pm 0,06$	0,998
0,01	$0,068 \pm 0,002$	$-0,35 \pm 0,04$	0,998
0,001	$0,0009 \pm 0,0001$	$-0,060 \pm 0,001$	0,947

держание непрореагировавших двойных связей в них различно, это должно приводить к различиям в их циклизации.

Топологическая структура разветвленных полимеров на предгелевой стадии радикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров изучалась нами также методом машинного эксперимента [15]. Была установлена линейная зависимость числа точек разветвления от степени полимеризации  $m=a_1 P_n + b_1$ , параметры которой представлены в табл. 2 ( $k_i$ ,  $k_p$  — константы инициирования и роста цепи соответственно;  $\rho$  — коэффициент корреляции). Этой же зависимостью хорошо описываются и наши экспериментальные данные.

Полимер	$a_1$	$b_1$	$\rho$
ПДАИФ	$0,073 \pm 0,001$	$-0,8 \pm 0,2$	0,999
ПДАС	$0,061 \pm 0,001$	$0,01 \pm 0,05$	0,993

Таким образом, на предгелевой стадии радикальной полимеризации дiallyловых эфиров дикарбоновых кислот образуются короткоцепные сильноразветвленные полимеры, параметры разветвленности которых не зависят от ММ и практически совпадают для ПДАИФ и ПДАС.

Рассмотрим характеристики циклических структур. Применение метода химической деструкции позволило количественно определить содержание внутримолекулярных циклов из материального баланса двойных связей макромолекулы  $r = \bar{P}_n(1-2x) - m$ . Как видно из табл. 1, ПДАИФ содержит значительное число циклов, возрастающее с увеличением степени полимеризации. Аналогично параметрам разветвленности цепей можно ввести относительную характеристику циклизации — степень циклизации  $r/\bar{P}_n$ . Видно, что степень циклизации исследованных фракций колеблется в интервале 0,2—0,3. Систематического изменения  $r/\bar{P}_n$  с увеличением ММ не наблюдали, поэтому, несмотря на имеющийся разброс, эту характеристику можно считать независящей от степени полимеризации. Интересно отметить, что степень циклизации ПДАИФ существенно выше их степени разветвленности — один цикл приходится в среднем на 4–5, статистическое разветвление — на 12–14 звеньев цепи.

Для ПДАС [11] была также установлена существенная роль внутримолекулярных реакций на предгелевой стадии полимеризации, причем относительное содержание циклов не зависело от ММ. Однако степени циклизации ПДАИФ значительно выше, чем ПДАС, как и следует из данных по ненасыщенности и разветвленности двух полимеров. Такой результат обусловлен большей склонностью к циклизации ДАИФ по сравнению с ДАС благодаря мета-положению аллильных групп в бензольном кольце. Различные степени циклизации двух полимеров согласуются с отношением кинетических констант циклизации мономера самого на себя и роста цепи, составляющим для ДАИФ и ДАС 1,6 и 1,2 моль/л соответственно [16].

Вопрос о роли внутримолекулярных реакций в радикальных системах неоднократно обсуждался при экспериментальных исследованиях. Работами целого ряда авторов [1, 4, 5, 17, 18] установлено, что в таких системах уже на начальной стадии реакции образуются компактные структуры, имеющие характер малых частиц микрогеля. Они обладают аномально низкими значениями характеристической вязкости и существенно пониженной внутримолекулярной подвижностью. Общепринятый способ

объяснения наблюдаемых результатов основан на гипотезе о внутримолекулярной циклизации. Нами впервые получены экспериментальные количественные данные, подтверждающие эту гипотезу. Проведенное моделирование радикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров с учетом внутримолекулярных реакций методом Монте-Карло [12, 13] также подтвердило значительную роль циклизации.

В машинном эксперименте были рассчитаны зависимости среднего числа циклов в цепи от степени полимеризации [14]. Оказалось, что они близки к линейным, что качественно согласуется с экспериментальными данными. В отличие от числа точек разветвления результаты расчета числа циклов практически не зависят от соотношения кинетических констант. Экспериментальные и расчетные данные обработаны методом наименьших квадратов. Коэффициенты зависимостей  $r = a_2 \bar{P}_n + b_2$  приведены ниже.

Полимер	$a_2$	$b_2$	$\rho$
ПДАИФ	$0,45 \pm 0,01$	$-1,9 \pm 1,3$	0,989
ПДАС	$0,23 \pm 0,01$	$0,58 \pm 0,02$	0,987
Расчет	$0,28 \pm 0,01$	$-0,74 \pm 0,09$	0,999

Таким образом, расчетные и экспериментальные данные свидетельствуют о независимости степени циклизации разветвленных полимеров на предгелевой стадии радикальной полимеризации от ММ.

Ранее отмечалось [12, 13], что при радикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров возможны два механизма циклизации — при взаимодействии радикала с двойной связью или двух радикалов растущей цепи (в общем случае на предгелевой стадии возможно образование разветвленных полирадикалов [19]). Использованный в данной работе метод анализа топологических характеристик позволяет определить только циклизацию первого типа, так как рекомбинация радикалов не сопровождается расходом двойных связей. Следовательно, приведенные в табл. 1 значения  $r$  являются оценкой снизу. Анализ соотношения двух механизмов циклизации методом Монте-Карло показал [14], что основной вклад дает циклизация первого типа. Количество циклов, образовавшихся путем внутримолекулярного обрыва цепи, составляет  $\leq 20\%$  от общего количества, что подтверждает корректность экспериментального определения числа циклов в разветвленных ПДАЭ.

Таким образом, проведенное исследование позволило установить, что на предгелевой стадии радикальной полимеризации ДАЭ образуются полимеры сложной топологической структуры, содержащие гребнеобразные и короткоцепные статистические ветвления, а также значительное количество внутримолекулярных циклов. Относительное содержание структурных элементов всех типов не зависит от степени полимеризации, а химическая природа мономера влияет главным образом на степень циклизации.

Таким образом, получены прямые количественные экспериментальные данные, свидетельствующие о значительной роли циклизации на предгелевой стадии радикальной полимеризации, что является характерной особенностью полимеризационного механизма образования сетчатых полимеров. Вывод о значительной циклизации в радикальных системах весьма важен для понимания механизма и описания кинетики гелеобразования и должен учитываться при интерпретации экспериментальных данных и построении теории разветвленной радикальной полимеризации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dušek K., Galina H., Mikes J. // Polymer Bull. 1980. V. 3. № 1. P. 19.
2. Роговина Л. З., Васильев В. Г., Макарова Л. И., Френкель Ц. М., Васильев Ю. В., Панкратов В. А., Слонимский Г. Л., Жданов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 110.
3. Распопова Е. Н., Богданова Л. М., Иржак В. И., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 6. С. 434.
4. Dušek K., Speváček J. // Polymer. 1980. V. 21. № 7. P. 750.
5. Soper B., Haward R. N., White E. F. T. // J. Polymer Sci. A-1. 1972. V. 10. № 9. P. 2545.
6. Vasiliiev V. G., Rogovina L. Z., Slonimsky G. L. // Polymer. 1985. V. 26. № 11. P. 1667.
7. Simpson W., Holt T. // J. Polymer Sci. 1955. V. 18. P. 335.

8. Krakovjak M. G., Anan'eva T. D., Anufrieva E. V., Nekrasova T. N., Klenin S. I., Kryzobokov V. B., Skorohodov C. S. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2027.
9. Krakovjak M., Anan'eva T., Anufrieva A. // Makromolek. Chem. 1985. В. 186. № 12. С. 2529.
10. Киреева С. М., Павлова О. В., Берлин А. А., Сивергин Ю. М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 8. С. 1791.
11. Павлова О. В., Киреева С. М., Сивергин Ю. М., Романцова И. И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1777.
12. Романцова И. И., Павлова О. В., Киреева С. М., Сивергин Ю. М. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 2. С. 422.
13. Романцова И. И., Павлова О. В., Киреева С. М., Сивергин Ю. М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2353.
14. Романцова И. И., Павлова О. В., Киреева С. М., Сивергин Ю. М. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2618.
15. Романцова И. И., Павлова О. В., Киреева С. М., Сивергин Ю. М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2502.
16. Oiwa M., Matsumoto A.. // Prog. Polymer Sci. 1974. V. 7. P. 107.
17. Wesslau H. // Angew. Makromolek. Chemi. 1967. В. 1. № 8. S. 56.
18. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М., 1983. С. 230.
19. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М., 1978. С. 217.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
06.04.89

Институт горючих ископаемых

O. V. Pavlova, S. M. Kireeva, I. I. Romantsova, Yu. M. Sivergin

**INTRAMOLECULAR CYCLIZATION IN RADICAL POLYMERIZATION  
OF DIALLYL MONOMERS**

**S u m m a r y**

Intramolecular cyclization on the pregel stage of radical polymerization of tetra functional monomers has been studied for diallyl esters of isophthalic acid in the wide range of MM. The formation of short-chain high-branched polymers containing many intramolecular cycles is shown. Degrees of branching and cyclization of macromolecules practically do not depend on MM, the cycles content depends on the chemical nature of a monomer unit. The direct quantitative data pointing out the essential role of cyclization on the pregel stage of radical polymerization are obtained characterizing the polymerization mechanism of formation of network polymers.