

УДК 541(24+64) : 542.952

© 1991 г. В. И. Колегов, М. И. Храмушина, И. Н. Юдина,
В. Г. Маринин, В. С. Этлис, Ф. Д. Нозрина

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ ПРИ РАЗВЕТВЛЕННОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

Изучено изменение ММР в процессе радикальной полимеризации моноаллильных производных эндометилентетрагидрофталевой кислоты, содержащих (мет)акрилатную группу, а также мономера с тремя аллильными группами – триаллилизоцианурата. Формирование ММР полимеров указанных соединений имеет такой же характер, как при полимеризации ранее изученных диаллильных производных. Несмотря на различие в химическом строении мономеров, ММР полимеров, полученных до точки гелеобразования, имеют одинаковый полимодальный характер. Размеры разветвленных макромолекул, соответствующих максимумам на гель-хроматограммах, являются характерными, не зависящими от природы полифункционального мономера. Диаметры этих молекул близки к 8,18 и 47 нм. При полимеризации полифункциональных мономеров образуются разветвленные макромолекулы преимущественно с размерами, близкими к характерным.

Ранее сообщались результаты систематических исследований радикальной полимеризации аллильных соединений с двумя [1–3] и тремя [4] двойными связями. В настоящей работе приведены более подробные данные по полимеризации производных эндометилентетрагидрофталевой кислоты, содержащих аллильную и (мет)акрилатную группы, а также триаллилизоцианурата (ТАИЦ) – мономера, содержащего три аллильные группы.

Полимеризацию эфиров эндометилентетрагидрофталевой кислоты проводили в ампулах объемом 1,5 см³ в растворе в толуоле (1,15 ммоль), содержащем 0,15 вес.% 2,2'-азо-бис-изобутиронитрила (АДН) при 80°. ТАИЦ полимеризовали в растворе в бензоле при 80°. Мономер и бензол брали в соотношении 1:1 (по весу). Инициатором служил пероксид бензоила (1% от веса мономера).

ММР определяли методом ГПХ с набором из пяти стирогелевых колонок с пористостью 10⁴, 3·10³, 10³, 10² и 25 нм. В качестве детекторов применяли дифференциальный рефрактометр RIDK 101 и фотометр LCD 2563 с λ=546 нм. Элюент – ТГФ. Для калибровки использовали стандартные образцы ПС. Размеры микрочастиц определяли по калибровке, полученной с помощью частиц спичного ПС с известным диаметром D [5]. Размеры молекул ПС рассчитаны для θ-растворителя [5].

Для определения конверсии мономеров предварительно снимали калибровочную зависимость, связывающую концентрацию анализируемого раствора полимера с площадью его хроматограммы. Конверсию мономера находили как отношение концентрации полимера в реакционной массе, рассчитываемой по площади его гель-хроматограммы, к концентрации мономера и полимера в анализируемой пробе [1–3].

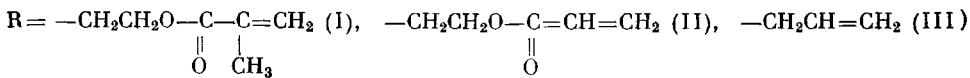
Содержание двойных связей в процессе полимеризации определяли методом ИК-спектроскопии по полосам поглощения 1622 и 1632 нм, относящимся к (мет)акрилатной и аллильной группам соответственно, на спектрофотометре СФ-8 в стеклянной кювете с толщиной слоя 0,5 см для растворов в толуоле и 0,1 см для растворов в бензоле. При расчете концентраций двойных связей использовали коэффициенты экстинкции (мет)акрилатной ($\frac{1}{cm} \epsilon^{1622} = 0,1$) и аллильной ($\frac{1}{cm} \epsilon^{1632} = 0,046$) групп, найденные из ИК-спектров исследуемых мономеров.

Для проведения полимеризации брали аллил-(2-метил-1-оксо-2-пропенокси)- этиловый эфир бицикло-[2,2,1]-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (I), аллил-(1-оксо-2-пропенокси) этиловый эфир бицикло-[2,2,1]-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (II) и диаллиловый эфир эндометилентетрагидрофталевой кислоты (III), имею-

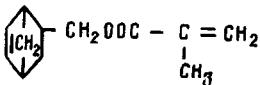
щих общую формулу



где

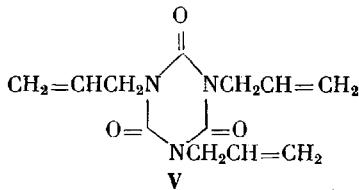


а также метакриловый эфир 2-оксиметилбицикло-[2,2,1]-гепт-5-ена



IV

и ТАИЦ



Соединения I–IV содержат в цикле третью норборненовую двойную связь, которая раскрывается в более жестких условиях (170°).

Мономеры I и II, как и другие подобные соединения [6], содержащие активную (мет)акрилатную группу, при полимеризации в условиях, указанных в работах [1, 2], в отличие от диаллильных производных (диаллилизофталат, соединение III) уже при небольшой конверсии образуют спицкий нерастворимый полимер. Поэтому полимеризация указанных соединений проведена в растворе в толуоле.

На рис. 1 приведены гель-хроматограммы, а в табл. 1 – конверсии и средние ММ форполимера, образующегося при полимеризации соединения I. Из рис. 1 видно, что с увеличением времени полимеризации хроматограммы уширяются и смещаются в область больших ММ. Хроматограммы 3 и 4 имеют отчетливо выраженные плечи при $M \cdot 10^{-3}=35, 98, 530$. Эти же хроматограммы имеют и высокомолекулярный максимум с ка-жующейся ММ форполимера $>2,34 \cdot 10^6$. Так как последний максимум выходит раньше мертвого объема колонок ($V_0=43$) и при этом наблюдается рассеяние видимого света, следовательно, образец содержит микрочастицы спицкого полимера [5]. Об этом также свидетельствует мутность раствора соответствующего образца в ТГФ, видимая невооруженным глазом. Проведение полимеризации в течение >25 мин приводит к появлению спицкого полимера.

Из данных табл. 1 следует, что с увеличением времени полимеризации возрастает средняя ММ форполимера, в особенности M_ν . Индекс полидисперсности увеличивается от 2 до 11. Гелеобразование наступает при конверсии $>38\%$.

Если уменьшить ММ образующихся линейных макромолекул, то можно сдвинуть во времени процесс гелеобразования и изменить характер ММР. Так, введение лаурилмеркаптана (1%) при полимеризации соединений III и IV, близких по химическому строению, но имеющих функциональные группы различной активности, приводит к заметному уменьшению ММ образующегося полимера (теломера в случае III (табл. 1–3)).

Аналогично проведена полимеризация соединения I в присутствии 1% лаурилмеркаптана. На рис. 2 представлены гель-хроматограммы образцов форполимеров I, полученных за различные промежутки времени, а в табл. 3 – характеристики их ММР. Хроматограмма образца через 7 мин

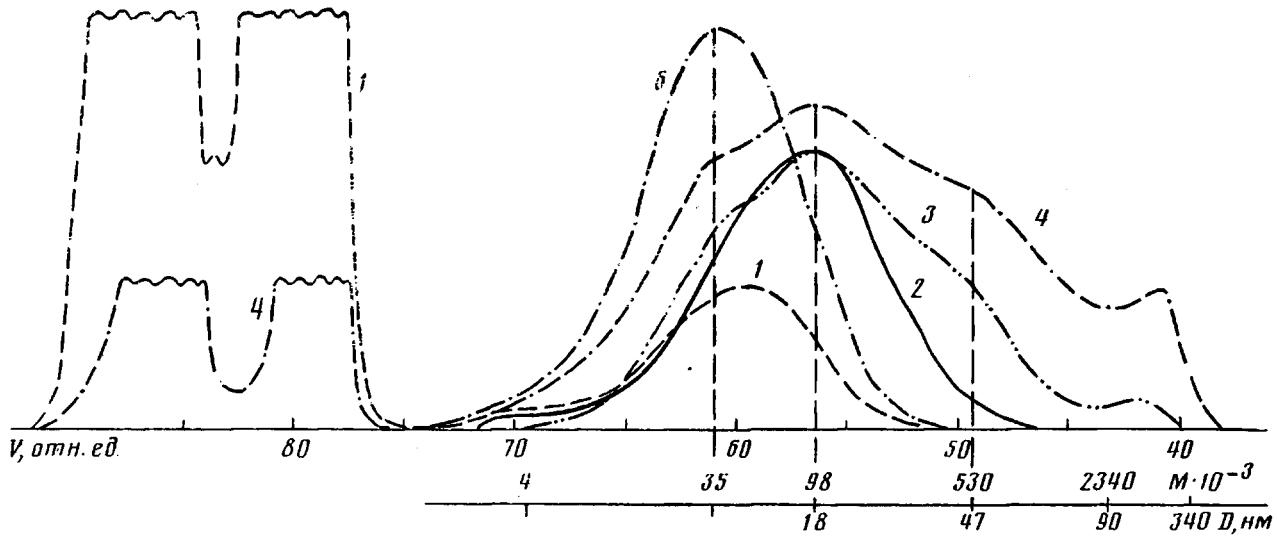


Рис. 1. Гель-хроматограммы полимеризатов I и IV (6) при полимеризации в толуоле. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1. Два больших максимума, выходящих в области элюционных объемов $V=77-90$, на этом и других рисунках относятся к мономеру и растворителю (толуолу или бензолу)

Таблица 1

ММР форполимеров I и IV при различной конверсии (полимеризация в толуоле)

Мономер	Образец, №	Время полимеризации, мин	Конверсия, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
I	1	5	2	23	50	2,1
	2	10	6	46	106	2,3
	3	20	25	66	282	4,3
	4	25	38	52	604	11,5
IV	5	15	21	18	36	2,0
	6	35	33	24	47	2,0
	7	60	52	22	50	2,3

Таблица 2

ММР форполимера III в присутствии лаурилмеркаптана (полимеризация в толуоле)

Лаурилмеркаптан, %	Время полимеризации, мин	Конверсия, %	M_n	M_w	M_w/M_n
0	60	1,8	1180	1600	1,36
	180	4,2	1270	1790	1,41
1	60	4,0	840	1160	1,38
	180	6,0	1020	1480	1,45

Таблица 3

Изменение ММР форполимеров I и IV с добавкой лаурилмеркаптана (полимеризация в толуоле)

Мономер	Образец, №	Время полимеризации, мин	Конверсия, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
I	1	7	13	7,0	15	2,1
	2	60	48	13,4	96	7,2
	3	80	61	16,3	219	13,5
	4	105	65	19,9	517	26,0
IV	6	15	10	9,7	17	1,7
	7	60	45	9,9	19	1,9
	8	105	60	10,3	21	2,0

после начала полимеризации имеет один максимум. По значениям средних ММ этот образец близок к линейному полимеру IV (табл. 3, образец 6). Через 30 мин полимеризации хроматограмма форполимера также имеет один максимум, хотя значения его средних ММ возрастают. Скорее всего в этот промежуток времени до конверсии 38% образуется преимущественно линейный полимер.

При конверсии 48% первый максимум несколько смещается в более высокомолекулярную область (кривая 2). ММ макромолекул возрастает до $18 \cdot 10^3$, степень полимеризации до 50. На хроматограмме виден другой максимум, отвечающий разветвленным макромолекулам с $M=98 \cdot 10^3$, состоящим из 5–6 линейных молекул. При конверсии 60% (кривая 3) на хроматограмме форполимера появляется третий максимум с $M=530 \cdot 10^3$, отвечающий разветвленным макромолекулам, состоящим из 30 линейных молекул. При конверсии 65% раствор реагентной массы в ТГФ опалесцирует и на его хроматограмме появляется максимум с ММ макромолекул больше $2,3 \cdot 10^6$. Фотометр регистрирует наличие спицых микрочастиц (кривая 5) диаметром ≥ 90 нм.

Теперь можно сравнить результаты, полученные при полимеризации I без лаурилмеркаптана и в присутствии передатчика цепи. Линейные макромолекулы, образующиеся на начальной стадии полимеризации I без обрывателя, имеют ММ в 2 раза выше ($M=35 \cdot 10^3$), чем с лаурилмеркаптаном. Этому значению равна ММ молекул в точке максимума хромато-

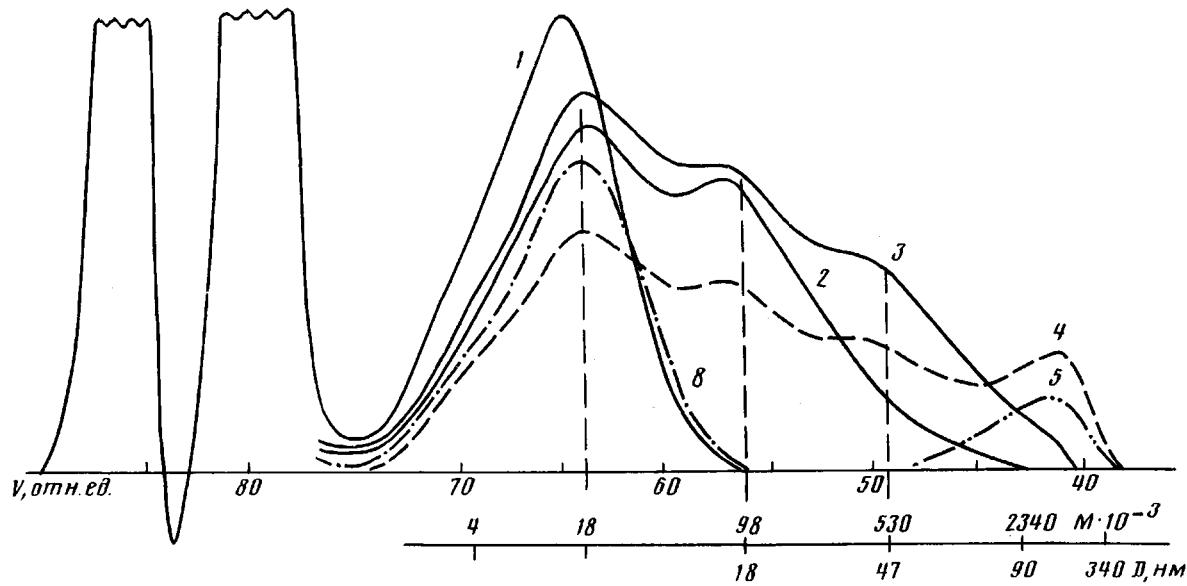


Рис. 2. Гель-хроматограммы полимеризатов I и IV (8) при полимеризации в толуоле в присутствии лаурилмеркаптана, полученные с помощью рефрактометра (1–4, 8). Хроматограмма образца 4 получена также с помощью фотометра (5). Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 3

граммы 6 полимера IV (рис. 1). Но уже через 5 мин при конверсии 2% форполимер I содержит разветвленные молекулы. Поэтому максимум на хроматограмме 1 (рис. 1) смещен в область больших ММ. Положение максимумов, отвечающих разветвленным макромолекулам, остается неизменным: $98 \cdot 10^3$ и $530 \cdot 10^3$. Каждующиеся ММ микрочастиц также больше $2,3 \cdot 10^3$. Но эти максимумы возникают при более низких конверсиях: 6, 15 и 38% соответственно. Влияние агента передачи цепи, проявляющееся в уменьшении длины кинетической цепи роста радикала и соответственно ММ линейных молекул, резко сказывается на конверсии гелеобразования. Введение обрывателя увеличивает конверсию гелеобразования с 38 до 65%.

Полимеризация мономера II, содержащего аллильную и акрилатную группы, протекает аналогично I с образованием полимодального ММР, с той лишь разницей, что в начале полимеризации образуется полимер с ММ, равной $22 \cdot 10^3$ (степень полимеризации $P=69$). Гель-хроматограммы и ММР форполимера II, образующегося на разных стадиях полимеризации до гелеобразования, приведены на рис. 3 и в табл. 4.

При полимеризации соединений I и II образование макромолекул с $M \geq 2,3 \cdot 10^6$ начинается прежде, чем отчетливо сформируется максимум, отвечающий разветвленным макромолекулам с $M=530 \cdot 10^3$. В то же время при полимеризации диаллильных соединений — диаллилизофталата и соединения III [1, 2] наблюдается более четкая последовательность появления во времени каждого последующего максимума.

Выше на примере соединения III показано, что аллильные группы при полимеризации в растворе и в присутствии АДН неактивны и, наоборот, метакрилатные группы в мономере IV в аналогичных условиях отличаются высокой активностью. Поэтому можно было предположить, что из соединений I и II можно получить форполимер с большим содержанием линейных цепей. Однако полученный из мономеров I и II результирующий форполимер отличается высокой степенью полидисперсности и низким содержанием линейного полимера.

Методом ИК-спектроскопии показано, что в образовавшихся макромолекулах остаточные двойные связи состоят на 75% из аллильных и на 25% из (мет)акрилатных. Таким образом, как и следовало ожидать, в реакцию вовлекаются преимущественно более активные (мет)акрилатные двойные связи, однако при этом степень превращения аллильных связей довольно высока. Повышение их активности связано с взаимодействием между собой разнородных по своей природе групп.

При полимеризации ТАИЦ наблюдается такая же последовательность в формировании ММР, как в процессе полимеризации диаллильных мономеров. Результаты ГПХ-анализа приведены на рис. 4 и табл. 5. До конверсии 3,3% образуются линейные макромолекулы (рис. 4, кривые 1 и 3), ММ которых достигает $19 \cdot 10^3$ ($P=76$). При этом ММ и степень полимеризации линейного полимера ТАИЦ выше, чем в случае диаллильных соединений [1, 2].

С увеличением конверсии появляется второй максимум с $M=98 \cdot 10^3$, который образует разветвленные макромолекулы, состоящие из пяти линейных молекул (кривая 6). Чуть позже появляется третий максимум с $M=530 \cdot 10^3$ (кривая 7). Разветвленные макромолекулы, соответствую-

Таблица 4

Характеристики ММР форполимера II при различной конверсии (полимеризация в толуоле)

Образец, №	Время полимеризации, мин	Конверсия, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
1	30	9,6	10	22	2,1
2	60	18	14	38	2,7
3	90	28	20	230	11,5
4	120	34	21	525	25,5
5	135	38	21	703	32,8

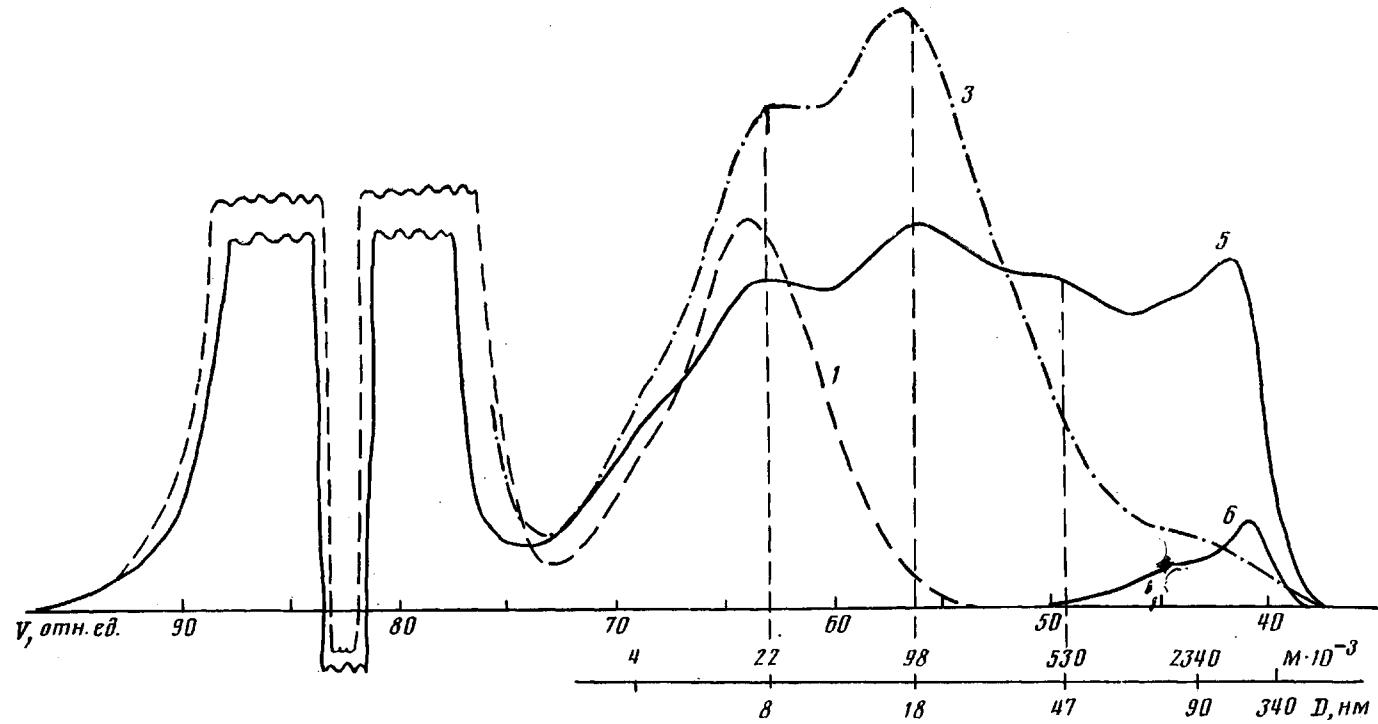


Рис. 3. Гель-хроматограммы полимеризата II, полученные с помощью рефрактометра (1–5). Хроматограмма 6 образца 5 получена с помощью фотометра. Номера кривых 1–5 соответствуют номерам образцов в табл. 4

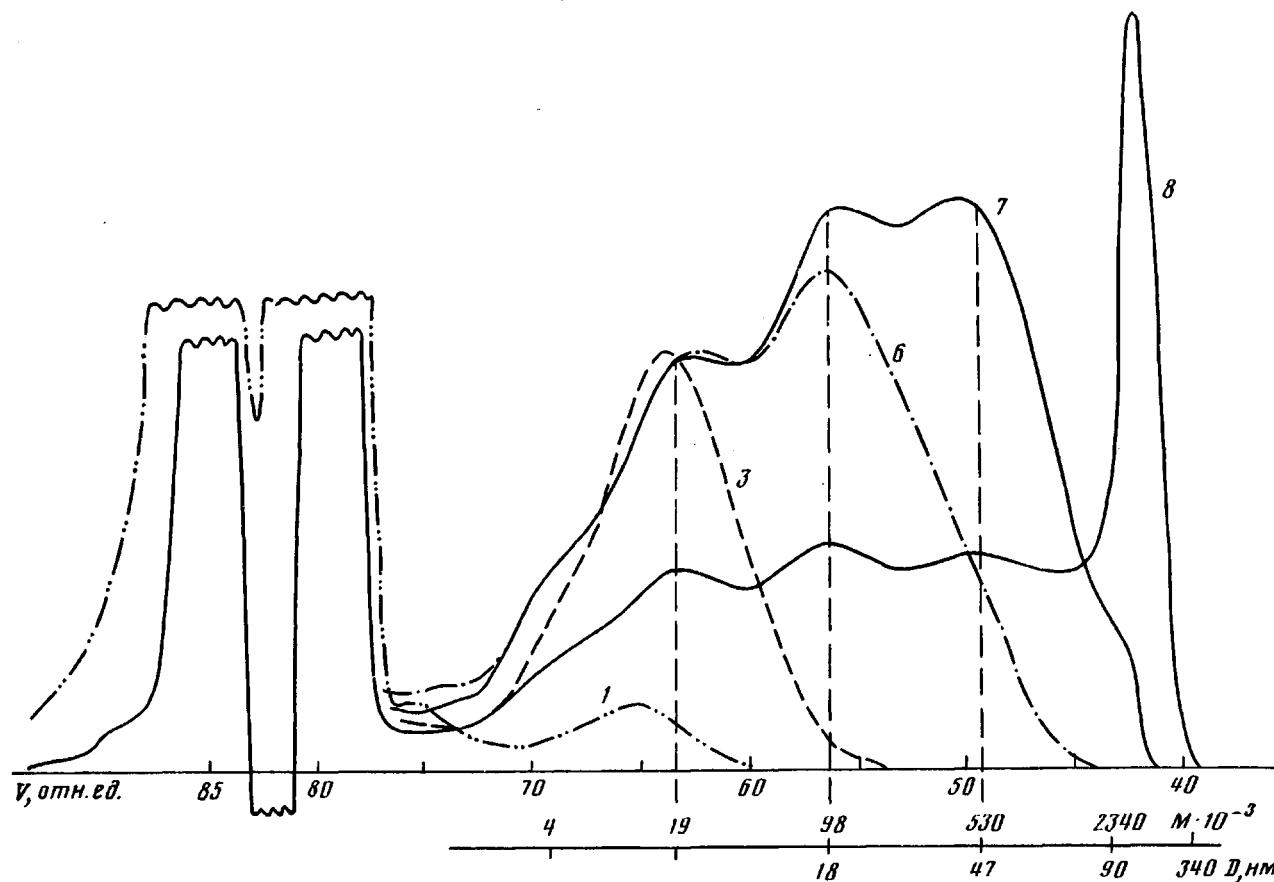


Рис. 4. Гель-хроматограммы полимеризата ТАИЦ. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 5

Таблица 5

Изменение конверсии мономера и ММР форполимера ТАИЦ (полимеризация в бензоле)

Образец, %	Время полимеризации, мин	Конверсия, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
1	5	0,5	1,9	7,9	4,2
2	15	1,4	5,6	14,4	2,6
3	30	3,3	6,5	19,7	3,0
4	50	5,8	8,2	30,7	3,7
5	70	7,5	11,6	55,1	4,7
6	90	11,0	9,5	95,7	10,1
7	110	13,6	15,9	267	16,8
8	145	16,0	13,7	848	61,9

щие ему, состоят из 27 линейных цепей. В начале гелеобразования при конверсии 16% появляется четвертый максимум с $M > 2,34 \cdot 10^6$ (кривая 8). Форполимер содержит микрочастицы сшитого полимера диаметром > 90 нм.

Истинная ММ форполимера ТАИЦ значительно выше рассчитанной здесь по ПС-калибровке. Измерения методом мембранный осмосетрии (МО) показали, что при конверсии 5% $M_n(\text{МО})/M_n(\text{ГПХ}) = 3,4$, а при конверсии 14% $M_n(\text{МО})/M_n(\text{ГПХ}) = 6$. Это согласуется с результатами, полученными в работе [7], выполненной методом ГПХ с использованием лазерного детектора светорассеяния. Следовательно, истинная степень полимеризации линейного полимера ТАИЦ $P \approx 250$.

Из приведенных выше результатов и данных работ [1, 2] по полимеризации диаллилизофталата, III и ряда диаллилкарбонатов следует, что в процессе полимеризации полифункциональных мономеров, содержащих две или три аллильные группы или одну аллильную, а другую (мет)акрилатную, образуются полимеры с полимодальным ММР. Гель-хроматограммы этих полимеров перед гелеобразованием имеют до пяти максимумов, отвечающих линейным, разветвленным макромолекулам и сшитым микрочастицам. Полимодальность с таким же числом максимумов можно обнаружить на гель-хроматограммах, приведенных в работе [7] для полимера, образующегося при полимеризации ТАИЦ в массе до гелеобразования, а также для полидиаллилфталата [8]. Максимумы, соответствующие разветвленным макромолекулам, имеют одинаковые ММ: $22 \cdot 10^3$ (данные работы [2]), $98 \cdot 10^3$ и $530 \cdot 10^3$, рассчитанные из ПС-калибровки, и одинаковые удерживаемые объемы независимо от типа полимера. Следовательно, макромолекулы, соответствующие этим максимумам, имеют равные гидродинамические объемы и диаметры молекул: 8, 18 и 47 нм, не зависящие от природы полифункционального мономера. ММ макромолекул различной природы, но одинакового размера, различаются между собой, так как истинная калибровка для каждого типа полимера отличается от полистирольной, используемой здесь. Все исследуемые полимеры, полученные в начале гелеобразования, содержат микрочастицы сшитого полимера диаметром ≥ 90 нм.

Длина линейных макромолекул и кинетической цепи роста радикала неодинаковы при полимеризации мономеров различной химической природы. Степень полимеризации линейных цепей при полимеризации диаллиловых эфиров изофталевой и эндометилентетрагидрофталевой кислот, диаллилкарбонатов $P = 8-17$ [1, 2], а для исследуемых в данной работе $P = 50-100$. Введение обрывателя уменьшает ММ линейных цепей, увеличивает конверсию гелеобразования, но не изменяет ММ и размеры разветвленных макромолекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колегов В. И., Храмушина М. И., Кронман Р. В., Лысова М. А., Харитонова Н. Е., Этлис В. С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1253.
2. Колегов В. И., Храмушина М. И., Этлис В. С., Лысова М. А., Котлярский И. В., Кронман Р. В., Буловягова А. Б. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1516.
3. Колегов В. И., Храмушина М. И., Юдина И. Н., Маринин В. Г., Этлис В. С. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 4. С. 268.
4. Колегов В. И., Храмушина М. И., Юдина И. Н. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Радикальная полимеризация». Горький, 1989. С. 161.
5. Колегов В. И., Харитонова Н. Е., Вишневская И. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 842.
6. Kawai W. // J. Polymer Sci. A-1. 1966. V. 4. P. 1191.
7. Matsumoto A., Hirojouki I., Matsumoto T., Oiwa M., Kimura T., Saito H. // J. Macromol. Sci. Chem. 1989. V. 26. № 9. P. 1279.
8. Matsumoto A., Nakane T., Oiwa M. // J. Appl. Polymer Sci. 1983. V. 28. № 3. P. 1105.

Научно-исследовательский институт
химии и технологии полимеров
им. В. А. Каргина

Поступила в редакцию
12.10.90

V. I. Kolegov, M. I. Khramushina, I. N. Yudina,
V. G. Marinin, V. S. Etlis, F. D. Nozrina

MOLECULAR MASS DISTRIBUTION OF POLYMERS IN BRANCHED RADICAL POLYMERIZATION OF POLYFUNCTIONAL MONOMERS

Summary

The change of MMD in the course of radical polymerization of monoallyl derivatives of endomethylenetetrahydrophthalic acid containing (meth)acrylate groups and of triallyl isocyanurate has been studied. The MMD character of polymers synthesized in these processes is the same as for the products of polymerization of diallyl derivatives studied earlier. In spite of the difference in the structure of monomers MMD of polymers up to the gel point have the same polymodal character. Dimensions of branched macromolecules corresponding to the maxima on gel-chromatograms do not depend on the nature of a polyfunctional monomer. Diameters of these molecules are close to 8.18 and 47 nm for most formed branched macromolecules.