

диуретанов 2 и 8 в виде слабой полосы. Очень слабое поглощение при  $52 \text{ см}^{-1}$  в низкомолекулярных уретанах не наблюдалось вообще.

Таким образом, представленные данные по изучению ИК-спектров в дальней области позволили провести их эмпирическую интерпретацию и установить область собственных колебаний водородных связей в уретановых системах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ватулов В. Н., Лапий С. В., Керча Ю. Ю. Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. Киев, 1987. 188 с.
2. Frank W. F. X., Leute U. // Infrared and Millimeter Waves. 1983. V. 8. № 1. P. 51.
3. Rabolt J. F. // Infrared and Millimeter Waves. 1984. V. 12. № 2. P. 43.
4. Abe Y., Krimm S. // Biopolymers. 1972. V. 11. № 9. P. 1817.
5. Владимиров С. В., Маклаков Л. И., Синайский А. Г., Грасинская С. Б. // Журн. прикл. спектроскопии. 1976. Т. 25. № 3. С. 461.
6. Владимиров С. В., Арифуллин Ф. Р., Грасинская С. Б., Маклаков Л. И., Синайский А. Г. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 8. С. 1713.
7. Алексеев В. В., Владимиров С. В., Маклаков Л. И., Фурер В. Л. // Журн. прикл. спектроскопии. 1978. Т. 28. № 6. С. 1046.
8. Маклаков Л. И., Фурер В. Л., Фурер А. Л., Жигарева Н. А., Алексеев В. В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1981. Т. 34. № 2. С. 270.
9. Handhawa H. S., Rao K. G., Rao C. N. R. // Spectrochim. Acta A. 1974. V. 30. № 10. P. 1915.
10. Маклаков Л. И., Фурер В. Л., Алексеев В. В., Фурер А. Л. // Журн. прикл. спектроскопии. 1979. Т. 31. № 4. С. 691.
11. Shen D. J., Pollak S. K., Hsu S. L. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 6. P. 2564.
12. Wyss H. R., Werder R. G., Gunthard H. S. // Spectrochim. Acta A. 1964. V. 20. № 4. P. 573.
13. Green J. H. S. // Spectrochim. Acta. A. 1970. V. 26. № 7. P. 1503.
14. Schachischneider J. H., Snyder R. G. // Spectrochim. Acta. 1963. V. 19. № 1. P. 117.
15. Jakobsen R. J., Brasch J. W., Mikawa Y. // Appl. Spectrosc. 1968. V. 23. № 6. P. 641.
16. Жигарева Н. А. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 4. С. 288.

Казанский инженерно-строительный  
институт

Поступила в редакцию  
01.06.91

УДК 541(515+64) : 542.952

© 1992 г. В. И. Колегов, М. И. Храмушина, И. Н. Юдина

#### ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ РАЗВЕТВЛЕННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРОВ С НЕСКОЛЬКИМИ ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ

Методом ГПХ изучена радикальная полимеризация диаллилизофталата в массе и в растворе в бензоле и диметакрилата этиленгликоля в толуоле. Установлено, что степень полимеризации линейного полимера и характер ММР форполимера диаллилизофталата практически не зависят от методов полимеризации, но при этом изменяются конверсия гелеобразования и количество линейного полимера. Использование  $\text{CCl}_4$  в качестве реакционной среды резко повышает конверсию гелеобразования и скорость полимеризации, понижает длину линейных макромолекул, но не изменяет характерные размеры разветвленных макромолекул. При полимеризации диметакрилата этиленгликоля хроматограммы форполимера имеют такой же полимодальный характер с теми же характерными размерами. Приведены значения конверсии гелеобразования ди- и триаллильных соединений, мономеров, содержащих аллильную и (мет)акрилатные группы, диметакрилата этиленгликоля, оценены конверсии, ниже которых образуется преимущественно линейный полимер. Определены средние ММ и параметры разветвленности в процессе полимеризации диаллилизофталата и диметакрилата этиленгликоля.

Ранее методом ГПХ изучали полимеризацию соединений, содержащих две и три аллильные связи, а также производных с одной аллильной и одной (мет)акрилатной группой [1-4]. В настоящей работе изложены ре-

зультаты дальнейшего изучения ММР в процессе полимеризации диаллилизофталаата (ДАИФ) и диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ).

Полимеризацию проводили в ампулах объемом 1,5 см<sup>3</sup>. ДАИФ полимеризовали в массе при 80 и 100° в присутствии 0,5% пероксида бензоила (ПБ), а также при 80° с добавкой 1% ССl<sub>4</sub>. Полимеризацию ДАИФ в бензоле и ССl<sub>4</sub> проводили при той же температуре с ПБ (2% от массы мономера) при массовом соотношении мономер : растворитель = 2 : 1.

ДМЭГ полимеризовали при 80° в толуоле с 0,7% ПБ от массы мономера при соотношении мономер : растворитель = 1 : 1, а также в присутствии лаурилмеркаптана (1% от мономера).

ММР определяли на гель-хроматографической установке с набором из пяти стирогелевых колонок с пористостью 10<sup>4</sup>, 3·10<sup>3</sup>, 10<sup>3</sup>, 10<sup>2</sup> и 25 нм. В качестве детекторов использовали дифференциальный рефрактометр RIDK 101 и фотометр LCD 2563 с λ=254 и 546 нм (ЧСФР). Элюентом служил ТГФ. Для калибровки применяли узкодисперсные образцы ПС. Размеры микрочастиц определяли по калибровке, полученной с помощью частиц сшитого ПС с известными диаметрами D [5].

Для определения конверсии мономеров предварительно снимали калибровочную зависимость, связывающую концентрацию анализируемого раствора полимера с площадью его гель-хроматограммы [1, 2]. 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].

При полимеризации мономеров с двумя двойными связями в начальный момент образуются линейные молекулы, мономерные звенья которых содержат по одной непрореагировавшей двойной связи. В дальнейшем любая двойная связь такой линейной молекулы может прореагировать с растущим полимерным радикалом. Таким образом, образуется разветвленная молекула, состоящая из двух линейных молекул с одним узлом ветвления. Эта молекула в свою очередь может войти в состав другого растущего радикала и образовать разветвленную молекулу, состоящую из 3, 4, 5 и т. д. линейных цепей.

Разветвленные макромолекулы характеризуются средними ММ, а также количеством узлов ветвления: среднечисленным  $b_n$  и средневесовым  $b_w$ . Число узлов ветвления, приходящихся на одно мономерное звено, равно отношению  $b_n/P_n$ , где  $P_n$  – степень полимеризации. Следовательно, макромолекула с ММ, равной среднечисленной  $M_n$ , имеет  $b_n$  узлов ветвления. Тогда  $M_n$  разветвленных макромолекул можно представить в виде выражения

$$M_n = M_{n,n} + b_n (M_{n,n} - M_0), \quad (1)$$

где  $M_0$  – масса мономерного звена,  $M_{n,n}$  – среднечисленная ММ линейных цепей, составляющих разветвленную макромолекулу. Пренебрегая  $M_0$ , из уравнения (1) находим  $b_n$

$$b_n = \frac{M_n}{M_{n,n}} - 1 \quad (2)$$

Таким образом,  $b_n$  легко получить, зная  $M_n$  разветвленных молекул и среднечисленную ММ составляющих их линейных цепей.

Нетрудно показать, что в случае монодисперсных линейных цепей ( $M_{n,n} = M_{w,n} = M_n$ ) макромолекула со средневесовой ММ  $M_w$  имеет  $b_w$  узлов ветвления и

$$b_w = \frac{M_w}{M_n} - 1 \quad (3)$$

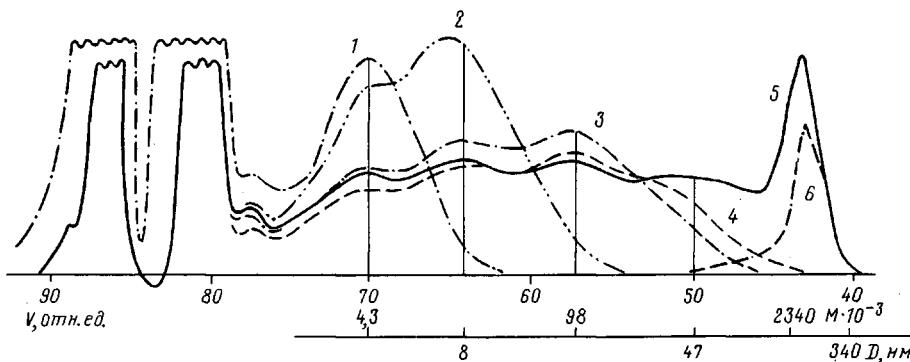


Рис. 1. Хроматограммы реакционной массы при полимеризации ДАИФ в бензоле при конверсиях 2,2 (1); 21,5 (2); 35 (3); 37 (4) и 41% (5, 6), полученные с помощью рефрактометра (1–5) и фотометра (6) с  $\lambda=546$  нм. Максимумы с удерживаемыми объемами 80 и 85 на этом и других рисунках относятся к мономеру и растворителю

Предположим, что аналогичное выражение будет выполняться и в реальном случае образования полидисперсных линейных цепей, т. е.

$$b_w \approx \frac{M_w}{M_{w_n}} - 1 \quad (4)$$

Соотношение (2) ранее использовали для оценки разветвленности поливинилацетата [6] и форполимеров дигаллильных соединений [7, 8]. При этом проводили омыление разветвленных форполимеров и выделение линейной карбоцепной части макромолекул [9]. В настоящей работе параметры разветвленности определяли по формулам (2) и (4) из значений средних ММ разветвленного и линейного полимера, полученных методом ГПХ.

На рис. 1 приведены гель-хроматограммы форполимера, полученные в процессе полимеризации ДАИФ в бензоле при 80°. Из рис. 1 и работы [1] следует, что на начальной стадии полимеризации образуются линейные макромолекулы (кривая 1) с  $M=4,3 \cdot 10^5$ . С увеличением конверсии молекулы растут, разветвляются и на хроматограммах последовательно появляются второй, третий и четвертый максимумы, соответствующие разветвленным макромолекулам с  $M=22 \cdot 10^5$ ,  $98 \cdot 10^5$  и  $530 \cdot 10^5$  (кривые 2–4). В начале гелеобразования появляется пятый максимум, соответствующий сшитым микрочастицам с  $D>90$  нм (кривая 5), рассеивающим видимый свет (кривая 6).

При полимеризации в массе форполимер, полученный до начала гелеобразования, имеет такое же полимодальное ММР. На его гель-хроматограмме наблюдаются те же пять максимумов с теми же ММ, отвечающими вершинам этих максимумов. В дальнейшем было установлено, что повышение температуры полимеризации до 100° не приводит к изменению характера ММР.

Линейный форполимер при полимеризации ДАИФ в массе образуется до конверсии 1%, в бензоле – до 4%. Степень полимеризации линейного форполимера, полученного в массе и в бензоле, примерно одинакова ( $P \sim 17$ ). Конверсии гелеобразования  $x_g$  значительно различаются: в массе 21,5%, в бензоле – 37%. Увеличение температуры при полимеризации в массе до 100° не изменило степень полимеризации линейного полимера и конверсию гелеобразования ( $x_g=22\%$ ). Однако гелеобразование при 100° наступает в 5–6 раз быстрее.

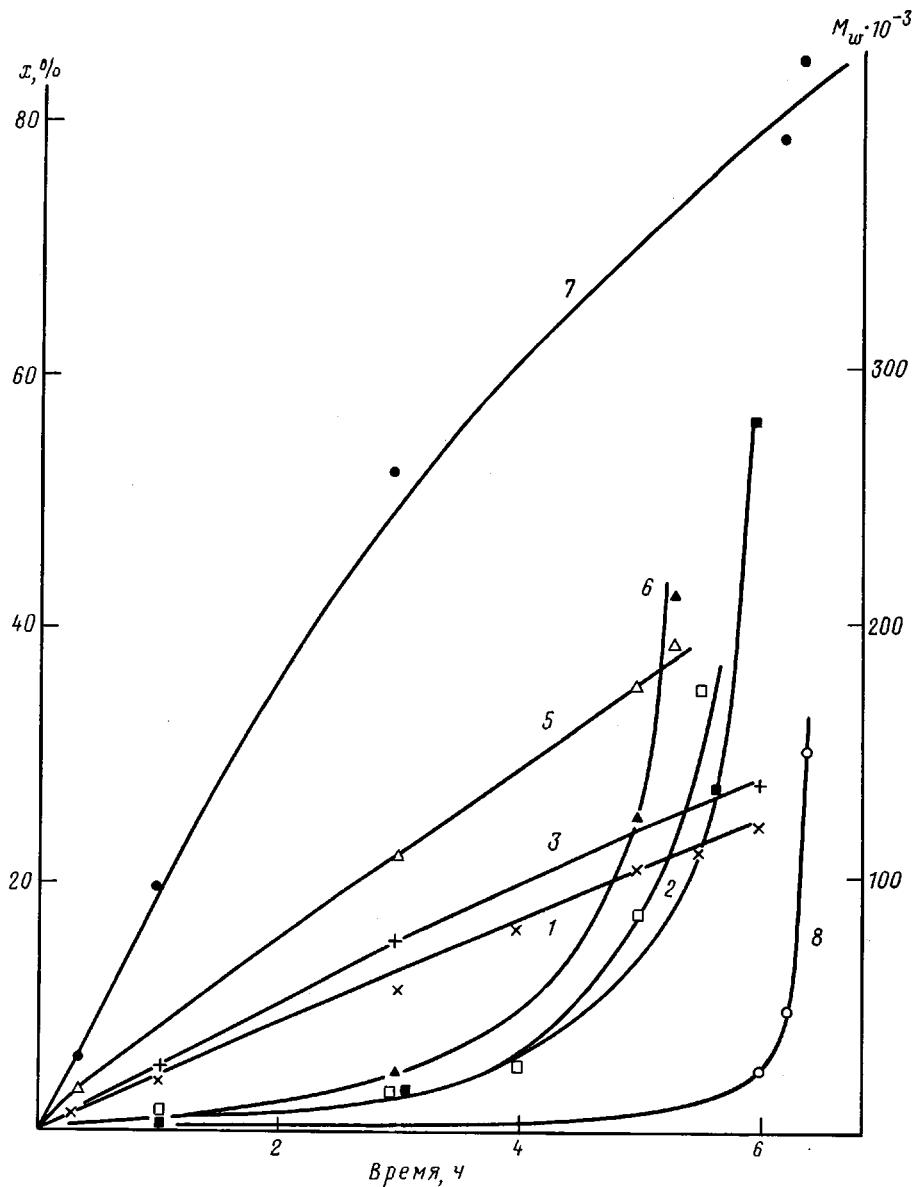


Рис. 2. Изменение во времени конверсии  $x$  (1, 3, 5, 7) и  $M_w$  (2, 4, 6, 8) при полимеризации ДАИФ в масце (1, 2), с добавкой  $\text{CCl}_4$  (3, 4), а также в бензоле (5, 6) и в чистом  $\text{CCl}_4$  (7, 8)

Известно, что длину линейных молекул и длину кинетической цепи роста радикалов можно регулировать введением в реакционную массу обрывателя.

С этой целью была проведена полимеризация ДАИФ в присутствии  $\text{CCl}_4$ . Добавка 1%  $\text{CCl}_4$  к мономеру привела к повышению скорости полимеризации (рис. 2, кривые 1 и 3). Конверсия гелеобразования возросла до 28%. Характер кривых ММР заметно не изменился. Линейный полимер в начале полимеризации образуется до конверсии  $\sim 2\%$ .

Замена бензола на  $\text{CCl}_4$  существенно изменила характер ММР форпо-

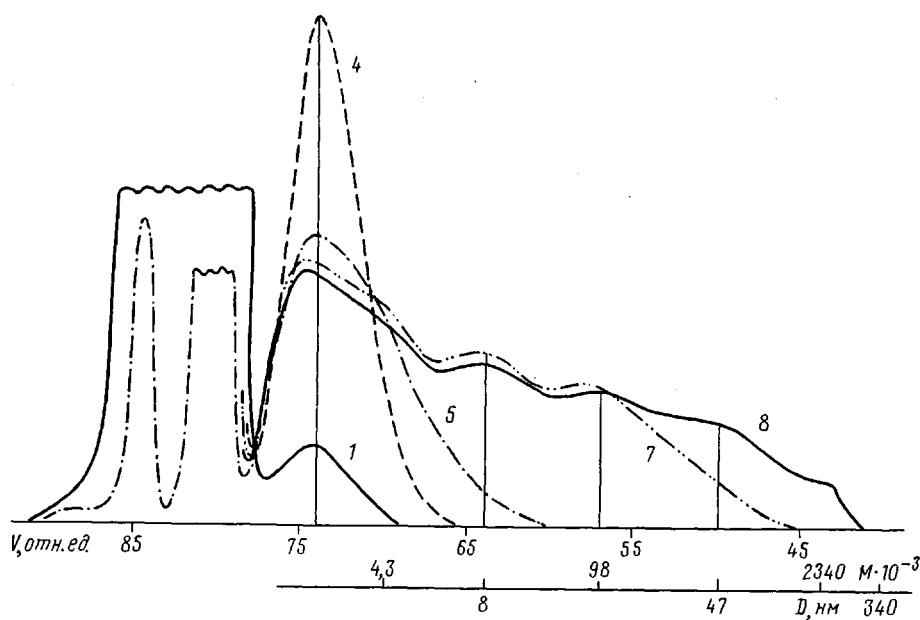


Рис. 3. Хроматограммы продукта полимеризации ДАИФ на различных стадиях полимеризации в  $\text{CCl}_4$ . Номера хроматограмм соответствуют номерам образцов в табл. 1

лимера. Из рис. 3 и табл. 1 видно, что линейный полимер образуется до конверсии 20% (кривые 1, 4). ММ линейного полимера понизилась до  $1,4 \cdot 10^3$ , степень полимеризации уменьшилась до семи. С увеличением конверсии на гель-хроматограммах 7 и 8 последовательно появляются максимумы разветвленного форполимера с теми же удерживаемыми объемами, а значит, и ММ ( $22 \cdot 10^3$ ,  $98 \cdot 10^3$  и  $530 \cdot 10^3$ ), что и при полимеризации ДАИФ в бензоле и в массе. Следовательно, гидродинамические объемы разветвленных молекул в максимумах гель-хроматограмм не меняются при изменении длины линейных цепей и длины кинетической цепи роста радикалов. С увеличением конверсии возрастают не только средние количества узлов ветвления  $b_n$  и  $b_w$  (табл. 1), но и их доля ( $b_n/P_n$ ) в макромолекулах форполимера ДАИФ.

При полимеризации в  $\text{CCl}_4$  значительно повышается конверсия гелеобразования — она достигает 85%. Также увеличивается и скорость полимеризации (рис. 2, кривые 5, 7). Аналогичные результаты были получены в

Таблица 1

Изменение конверсии и молекулярно-массовых характеристик продукта форполимеризации ДАИФ в  $\text{CCl}_4$

Образец, №	Время полимеризации, мин	Конверсия, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_w/M_n$	$b_n$	$b_w$	$\frac{b_n}{P_n}$
1	5	0,5	1,2	1,5	1,24	0	0	0
2	10	2,2	1,3	1,6	1,22	0	0	0
3	20	6,2	1,3	1,6	1,22	0	0	0
4	60	19,4	1,5	2,0	1,36	0,15	0,25	0,02
5	180	52,2	1,7	3,7	2,18	0,31	1,31	0,04
6	360	72,5	2,7	25,8	9,6	1,08	15,13	0,10
7	375	79,1	2,8	48,0	16,8	1,15	29,00	0,10
8	385	85,9	3,3	151,0	45,9	1,54	93,38	0,11

работе [10] при изучении полимеризации диаллилфталата в присутствии СBr<sub>4</sub>.

Объектом наших дальнейших исследований явился диметакрилат этиленгликоля, т. е. соединение, имеющее двойные связи иной природы, чем аллильные. Из литературы известно, что полимеризация подобных соединений в массе и в концентрированных растворах при очень низких конверсиях (~1%) приводит к гелеобразованию. При полимеризации диметакрилата триэтиленгликоля в очень разбавленном растворе (0,5%) в МЭК с выходом до 50% был получен растворимый полимер циклонинейного строения без двойных связей [7].

Мы изучали полимеризацию ДМЭГ в растворе в толуоле в присутствии лаурилмеркаптана (1%), который увеличивает время гелеобразования. В течение 20 мин образование полимера не наблюдалось, хотя при этом происходила убыль двойных связей, обнаруживаемая методом ИК-спектроскопии. Процесс полимеризации завершался гелеобразованием через 30–40 мин. Так как зависимость средних ММ от времени воспроизвела недостаточно хорошо, в табл. 2 приведена хорошо воспроизводящаяся зависимость молекулярно-массовых характеристик и параметров разветвленности полимера ДМЭГ от конверсии.

Из рис. 4 (кривая 1) видно, что при низкой конверсии (~0,6%) гель-хроматограмма имеет один максимум. При увеличении количества лаурилмеркаптана до 3% данный максимум сдвигается в область низких ММ. По аналогии с ранее изученной полимеризацией аллильных производных [1–4] этому пику должны соответствовать линейные макромолекулы ДМЭГ с  $M=25 \cdot 10^3$ , состоящие из 84 мономерных звеньев. При конверсии 6,5% (кривая 2) появляется второй максимум с  $M=98 \cdot 10^3$ , отвечающий разветвленным макромолекулам, состоящим из четырех линейных молекул, а при конверсии 13,7% образуются очень крупные молекулы с  $M>2,3 \cdot 10^6$ .

Используемая здесь система стирогелевых колонок делит по размерам макромолекулы с  $M$  до  $(2-3) \cdot 10^6$ . Обычно в области  $V>42$  появляются лишь сшитые частицы с  $D>90$  нм, деление которых происходит по механизму гидродинамической хроматографии [5]. При этом исследуемые растворы, содержащие сшитые частицы, становятся мутными. В данном случае образец 3 (хроматограмма 3) оставался прозрачным. Отсутствие сшитых микрочастиц в продукте полимеризации подтверждает хроматограмма 4 этого же образца 3, снятая с помощью фотометрического детектора с  $\lambda=254$  нм: хроматограммы 3 и 4 идентичны. Если бы в полимеризате содержались сшитые микрочастицы диаметром  $>90$  нм, то фотометрический детектор зарегистрировал бы не только поглощение УФ-света, но и рассеяние света на этих частицах, т. е. на хроматограмме 4 появился бы большой максимум в области  $M>2,3 \cdot 10^6$ . Таким образом, в образце 3 содержатся макромолекулы с высокой молекулярной массой и с диаметром  $>90$  нм, которые разделяются по размерам по механизму гидродинамической хроматографии.

Таблица 2

ММР форполимера ДМЭГ при полимеризации в толуоле

Образец, №	Конверсия мономера, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_w/M_n$	$b_n$	$b_w$	$\frac{b_n}{P_n}$
1	0,6	22	30	1,4	0	0	0
2	6,5	32	133	4,1	0,45	3,43	0,004
3	13,7	39	572	14,7	0,77	18,07	0,006
5	21,5	67	2174	32,7	2,05	71,47	0,009

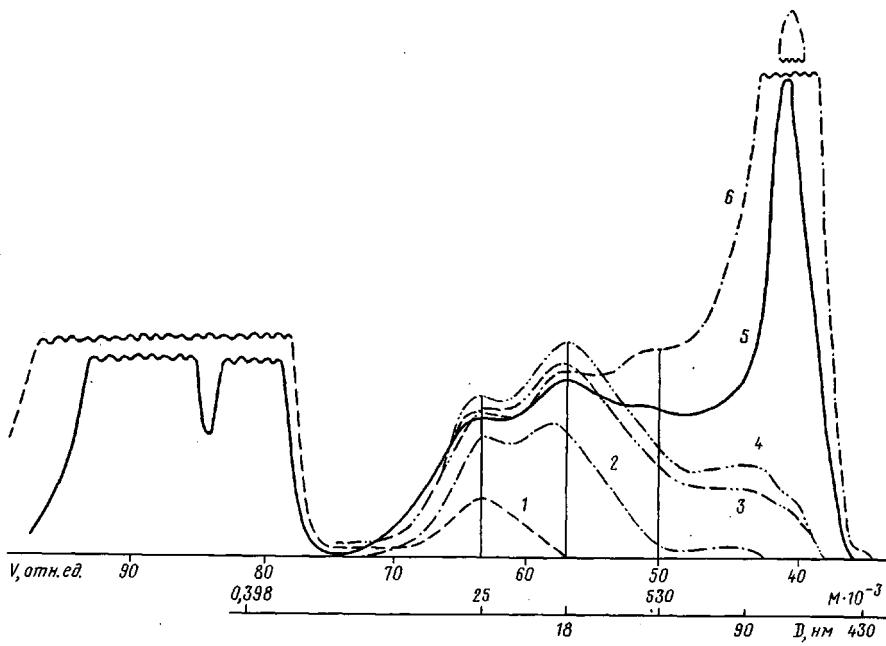


Рис. 4. Хроматограммы полимеризата ДМЭГ на различных стадиях полимеризации в толуоле при конверсиях 0,6 (1); 6,5 (2); 13,7 (3, 4) и 21,5% (5, 6). Хроматограммы получены с помощью рефрактометра (1, 2, 3, 5) и фотометра с  $\lambda=254$  нм (4, 6). Номера хроматограмм соответствуют номерам образцов в табл. 2

При конверсии 21,5% на хроматограмме 5 рис. 4 появился слабый максимум, относящийся к разветвленным молекулам с  $M \sim 530 \cdot 10^3$ , состоящим из 21 линейной молекулы. В то же время при полимеризации диаллильных соединений [1, 2] и триаллилизоцианурата (ТАИЦ [4]) этот максимум появляется только после того, как окончательно сформируется максимум, характерный для разветвленных макромолекул с  $M = 98 \cdot 10^3$  и до образования макромолекул с  $M > 2,3 \cdot 10^6$ . Для соединений, содержащих одну аллильную и одну (мет)акрилатную группу, также не наблюдалась четкая последовательность в формировании максимумов по мере увеличения ММ макромолекул [4], как и в случае с ДМЭГ.

При конверсии от 21,5 до 30% раствор реакционной массы в ТГФ опалесцирует и на соответствующих гель-хроматограммах (кривая 5 рис. 4) появляются большие максимумы с кажущейся  $M > 2,3 \cdot 10^6$ . Кривая 6, полученная с помощью фотометрического детектора с  $\lambda=254$  нм для образца 5, отличается от хроматограммы 5. Максимум фотометрической кривой при  $V=40,5$  в 2,5 раза больше максимума рефрактометрической кривой. Это различие может быть вызвано только происходящим наряду с поглощением света его рассеиванием сшитыми микрочастицами размерами до 400 нм.

Появление сшитых частиц в реакционной массе указывает на начало гелеобразования. Микрочастицы, образующиеся в начале гелеобразования, имеют размеры большие, чем при полимеризации ди- и триаллильных соединений [1–4]. Образование микрочастиц размером 100 нм и рост их при дальнейшей полимеризации диметакрилатов триэтиленгликоля и бис-триэтиленгликольфталата в массе и в растворе наблюдали в работе [12] методом спектра мутности.

Из приведенных выше данных следует, что диаллилизофталат и диметакрилат этиленгликоля, как и другие аллильные производные – диал-

лиловый эфир эндометилентетрагидрофталевой кислоты (ДЭТ) и диаллилкарбонаты [2], производные эндометилентетрагидрофталевой кислоты с аллильной и (мет)акрилатной группами [3], ТАИЦ [4], — образуют очень полидисперсный полимер, хроматограммы которого перед началом гелеобразования имеют до пяти максимумов, соответствующих линейным, разветвленным макромолекулам и сшитым микрочастицам. Полимодальные хроматограммы также можно увидеть в работах [10, 13] для форполимеров диаллилфталата и ТАИЦ.

Максимумы, соответствующие разветвленным макромолекулам, имеют одинаковые ММ ( $22 \cdot 10^3$ ,  $98 \cdot 10^3$  и  $530 \cdot 10^3$ ), рассчитанные по ПС-калибровке, 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 мономеров. Истинные ММ разветвленных молекул различной природы с такими характерными размерами, безусловно, отличаются между собой и от рассчитанных по ПС-калибровке.

В настоящей работе и в работах, опубликованных ранее [1–4], получены значения конверсии гелеобразования при полимеризации различных полифункциональных мономеров. Из теоретических рассмотрений [14–16], проведенных без учета образования циклов при условии равной реакционной способности двойных связей, следует, что конверсия в точке гелеобразования  $x_r$  однозначно связана со средневесовой степенью полимеризации  $P_w|_{x \rightarrow 0}$  в начальный момент времени, т. е. с  $P_w|_{x \rightarrow 0}$

линейного полимера. Для мономеров с двумя двойными связями

$$x_r = \frac{1}{P_w|_{x \rightarrow 0} - 1}, \quad (5)$$

а при полимеризации соединений с тремя двойными связями из результатов работы [16] можно получить выражение

$$x_r = \frac{1}{(P_w|_{x \rightarrow 0} - 1) \cdot 2} \quad (6)$$

Эти уравнения количественно плохо описывают реальные процессы полимеризации с гелеобразованием, так как не учитывают реакции циклизации, сдвигающие точку гелеобразования в сторону больших конверсий. Хотя циклизацию при полимеризации ДАИФ [7, 8] и других аллильных [7] и неаллильных [18] мономеров изучали и ранее, до сих пор не получено уравнение, достоверно связывающее конверсию гелеобразования со степенью полимеризации линейного полимера и параметрами, характеризующими циклизацию.

В табл. 3 приведены значения конверсий  $x_r$  и весовых концентраций форполимера  $c_r$  в точке гелеобразования, а также степени полимеризации  $P_w$ ,  $P_{\text{ист}}$  линейного полимера; полученные по положению соответствующих максимумов на гель-хроматограммах, для полимеризации различных полифункциональных мономеров с двумя (ДАИФ, ДЭТ) и тремя (ТАИЦ) аллильными группами, с аллильной и метакрилоилоксигидильной (АМЭТ), аллильной и акрилоилоксигидильной (АЭТ), с двумя метакрилатными группами (ДМЭГ). Здесь  $c_r$  и  $x_r$  связаны соотношением  $c_r = \frac{x_r}{1+d}$ , где  $d$  — отношение массы растворителя к массе мономера в начальный момент полимеризации.

Таблица 3

Изменение конверсии и весовой доли форполимера в точке гелеобразования в зависимости от степени полимеризации линейного полимера

Соединение, №	Мономер	Растворитель	<i>d</i>	<i>P<sub>пс</sub></i>	<i>P<sub>ист</sub></i>	<i>x<sub>л.</sub></i> , %	<i>c<sub>л.</sub></i> , %	<i>x<sub>р.</sub></i> , %	<i>c<sub>р.</sub></i> , %	$\frac{b_n}{P_{n \text{ ист}}}$
1	ДАИФ	CCCl <sub>4</sub>	0,5	6,8	10	20	13,3	85	57	0,077
2	ДЭТ *	Бензол	0,5	8	15—30	10	6,7	50	33	0,036—0,019
3	ДАИФ	»	0,5	17	26	4	2,7	37	25	0,048
4	»	—	0	≥17	≥26	1	1	21,5	21,5	0,053
5	ДМЭГ	Толуол	1	84	168	0,6	0,3	21,5—30	10,7—15	0,005
6	ТАИЦ	Бензол	1	76	259	1,5—3	0,7—1,5	16	8	0,005
7	АМЭТ *	Толуол	2,62	51	222	24	9,2	65	18	0,008
8	АЭТ *	»	2,62	69	253	9	2,5	38	10,4	0,005
9	АМЭТ *	»	2,62	105	420	2	0,5	36	10	0,003

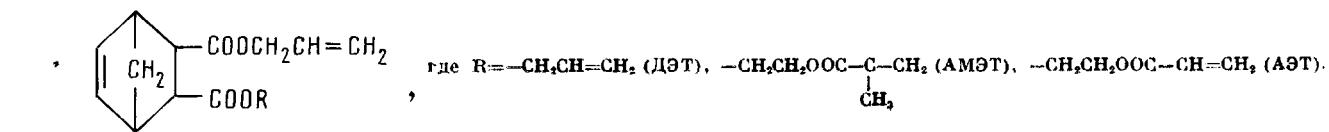


Таблица 4

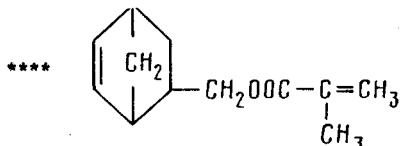
Отношение  $M_n$ , полученной методом мембранный осмометрии\*, к  $M_n$  из ГПХ, рассчитанной по ПС-калибровке, для форполимеров различных мономеров

Форполимер	ДАИФ **	АМЭТ	АЭТ	ДМЭГ	ТАИЦ ***	Мономер ****
$\frac{M_n(\text{МО})}{M_n(\text{ГПХ})}$	1,5	4,0	3,7	2	3,4–6	1,9

\* Значения  $M_n(\text{МО})$  определены Потаповым В. Н. и Харитоновой Н. Е.

\*\* Получено по данным работы [19].

\*\*\* Значение 3,4 получено для низкомолекулярного образца с конверсией 5%, а значение 6 – для высокомолекулярного с конверсией 14%.



В табл. 4 представлены отношения среднечисленных молекулярных масс  $M_n$ , полученных методами мембранный осмометрии (МО) и ГПХ по ПС-калибровке, для отдельных образцов различных форполимеров. С помощью этих отношений из степеней полимеризации линейного полимера  $P_{\text{нс}}$ , полученных из гель-хроматограмм по ПС-калибровке, оценены более достоверные значения степеней полимеризации линейных молекул  $P_{\text{ист}} = P_{\text{нс}} \frac{M_n(\text{МО})}{M_n(\text{ГПХ})}$ .

Исследуемые мономеры в табл. 3 поделены на две группы: соединения, содержащие две или три одинаковые двойные связи (соединения 1–6) и две различные (соединения 7–9).

Предположим, что в каждом из соединений 1–6 двойные связи не отличаются по реакционным способностям. Тогда из сравнения конверсий гелеобразования видно, что требуемое выражениями (5), (6) уменьшение  $x_r$  с ростом  $P_{\text{ист}}$  наблюдается лишь для аллильных производных.

Мономеры АМЭТ и АЭТ (соединения 7–9) содержат аллильную и (мет)акрилоилоксигруппы, различающиеся по активности. Полимеризация близкого им по строению ДЭТ с двумя аллильными группами в толуоле и с азо-бис-изобутиронитрилом в качестве инициатора происходит с образованием лишь линейного полимера с очень низкой конверсией (2–4%) и ММ ( $M_n \sim 1500$ ) (в табл. 3 и работе [2] приведены результаты полимеризации ДЭТ в бензоле с перекисью бензоила). В то же время мономер, содержащий одну метакрилатную группу, в таких же условиях образует линейный полимер с высокой конверсией (~60%). Поэтому можно было бы ожидать в процессе полимеризации АМЭТ и АЭТ образование преимущественно линейного полимера. И действительно, несмотря на высокие степени полимеризации линейного полимера АМЭТ и АЭТ, гелеобразование происходит при высоких конверсиях и наблюдается уменьшение  $x_r$  с возрастанием  $P_{\text{ист}}$ .

Из результатов изучения ММР на начальных стадиях полимеризации мономеров [1–4], из анализа формы гель-хроматограмм были оценены конверсии  $x_L$ , ниже которых образуется преимущественно линейный полимер (табл. 3). Аналогично величине  $c_r$  была рассчитана весовая концентрация линейного полимера в реакционной массе  $c_L$  до начала интенсивного образования разветвленного полимера. Из табл. 3 видно, что для обоих групп мономеров с увеличением степени полимеризации

линейного полимера наблюдается понижение  $x_n$  и  $c_n$  (за исключением ТАИЦ). Несмотря на большие значения  $P_{n\text{ ист}}$  при полимеризации АМЭТ и АЭТ, наблюдаются относительно высокие конверсии и концентрации линейного полимера, образующегося в начале полимеризации. Это подтверждает предположение о более низкой вероятности ветвления при полимеризации мономеров с аллильной и (мет)акрилоилоксиэтильной группами, нежели при полимеризации соединений с одинаковыми двойными связями.

В табл. 3 также приведены доли узлов ветвления  $\frac{b_n}{P_{n\text{ ист}}}$  в макромолекулах различных форполимеров перед гелеобразованием, рассчитанные по результатам этой и предыдущих работ [1–4] с учетом поправочного коэффициента (табл. 4). Для полимеризации ДАИФ в массе

$\frac{b_n}{P_{n\text{ ист}}} = 0,053$ , что несколько ниже величины 0,06–0,07, полученной в работе [8].

#### 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. Б., Кронман Р. В., Буловятова А. Б. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1516.
3. Колегов В. И., Храмушина М. И., Юдина И. Н. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Радикальная полимеризация». Горький, 1989. С. 161.
4. Колегов В. И., Храмушина М. И., Юдина И. Н., Маринин В. Г., Этлис В. С. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 4. С. 268.
5. Колегов В. И., Харитонова Н. Е., Вишневская И. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 842.
6. Рафиков С. Р., Бутов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978. С. 284.
7. Киреева С. М., Павлова О. В., Берлин А. А., Сивергин Ю. М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 8. С. 1791.
8. Павлова О. В., Киреева С. М., Романцова И. И., Сивергин Ю. М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1256.
9. Matsumoto A., Yokoyama S., Khono T., Oiwa M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1977. V. 15. № 1. P. 127.
10. Matsumoto A., Nakane T., Oiwa M. // J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. № 3. P. 1105.
11. Больбит Н. М., Изюмников А. Л., Рогожкина Е. Д., Файзи Н. Х., Чикин Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1621.
12. Рошупкин В. П., Озерковский Б. В., Калмыков Ю. Б., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 699.
13. Matsumoto A., Inoue H., Matsumoto T., Oiwa M., Kimura T., Saito H. // J. Macromol. Sci. Chem. 1989. V. 26. № 9. P. 1279.
14. Gordon M. // Proc. Roy. Soc. A. 1962. V. 286. P. 240.
15. Macosko C. M., Miller D. R. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 2. P. 199.
16. Durand D., Brunnau C.-M. // Eur. Polym. Sci. 1985. V. 21. № 6. P. 527.
17. Holt T., Simpson W. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1956. V. 238. P. 154.
18. Аскаров М. А., Рашидова С. Ш., Джалилов А. Т., Трубицина С. Н. Регулирование процесса радикальной полимеризации. Ташкент, 1975. С. 151.
19. Колегов В. И., Котева М. А., Поганов В. Н., Кочеряев Б. Н., Холоденко Г. Э. // Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров: Межвуз. сб. Горький, 1987. С. 44.

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

Поступила в редакцию  
05.06.91