

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) 34

1992

№ 9

УДК 541.64 : 542.952

© 1992 г. А. И. ШЕРЛЕ, Е. Б. ГУСАРОВА, О. Н. ПИРОГОВ,
И. А. ВАСИЛЬЕВ

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЭФИРОВ ПРОПИОЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПРОПАРГИЛОВОГО СПИРТА

Исследована полимеризация диэфиров пропиоловой кислоты ряда диолов, а также пропаргилового спирта и двухосновных кислот. Методами гравиметрии, ИК-спектроскопии и микрокалориметрии получены кинетические кривые реакции, вычислены константы ее скорости и энергии активации. Показано, что механизм полимеризации существенно зависит от природы концевой тройной связи.

Процесс получения густосшитых полимеров при полимеризации олигомеров с концевыми связями $C\equiv C$, принадлежащими остаткам пропиоловой кислоты и пропаргилового спирта, практически не изучен.

Между тем такие полимеры, состоящие из каркаса сопряженных двойных связей с насыщенными гибкими блоками между узлами, значительно превосходят по своим свойствам известные аналоги, не содержащие систему сопряжения [1].

Представляло интерес выявить различия в полимеризации олигомеров с концевыми спиртовыми и кислотными группами и определить оптимальные условия образования таких сетчатых полимеров. Поскольку полидисперсность олигомеров существенно затрудняет интерпретацию результатов, исследования проводили на модельных соединениях. В качестве объектов исследования были выбраны диэфиры пропиоловой кислоты ряда диолов, а также диэфиры пропаргилового спирта и двухосновных кислот с закономерно увеличивающейся длиной цепочки между концевыми группами



и



где $n=3-10$, $m=3-8$.

Для сравнения исследовали также полимеризацию *bis*- (пропаргилкарбонат)диэтиленгликоля (ПКД)



отличающегося от названных выше пропаргилатов химической структурой блока.

Исходные соединения получали этерификацией пропиоловой кислоты или пропаргилового спирта двухосновными алифатическими спиртами или кислотами соответственно, в присутствии H_2SO_4 или *n*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора, с азеотропной отгонкой растворителя. Очистку проводили вакуумной разгонкой или перекристаллизацией из гексана до получения монодисперсных, хроматографически чистых продуктов, которые идентифицировали методами ИК-спектроскопии и ЯМР.

Характеристики полученных соединений приведены в табл. 1 и 2.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре «Specord» (модели IR-75 и M-80) в хлороформе или в таблетках, спрессованных с КBr в соотношении 1 : 200. Спектры ЯМР снимали на приборе «Tesla BS-467» в CCl_4 . Молекулярную массу определяли криоскопически в бензole. Хроматографиче-

Таблица 1

Характеристика эфиров пропиоловой кислоты общей формулы
 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{OOC}-\text{C}\equiv\text{CH}$

Эфир	<i>n</i>	Значение <i>M</i>		$T_{\text{пл}}^0$	Данные ДТА			$\rho, \text{ г/см}^3$
		экспериментальное	теоретическое		$T_{\text{н.п.}}^0$	T_e^0	$T_{\text{макс}}^0$	
ЭПКП ($n_D^{20} = 1,4660$) $\eta=14$ сСт)	3	178	180	—	—	170	220	1,1367
ЭПКБ ($n_D^{20} = 1,4651$)	4			43	210	186	230	1,078(46°)
ЭПКП *	5			20	210	175	205	1,0800
ЭПКГ	6	216	222	42	205	170	210	—
ЭПКД	10	245	278	43	200	170	235	0,9975(46°)

Примечание. Здесь и в табл. 3: ЭПКП — дипропиолат пропандиола, ЭПКБ — бутандиола, ЭПКП * — пентандиола, ЭПКГ — гександиола, ЭПКД — декандиола. $T_{\text{н.п.}}$ — температура начала потери.

Таблица 2

Характеристика эфиров пропаргилового спирта общей формулы
 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CHOOC}(\text{CH}_2)_m\text{COOCH}-\text{C}\equiv\text{CH}$

Эфир	<i>m</i>	$T_{\text{пл.}}^0$	Данные ДТА			$\rho, \text{ г/см}^3$
			$T_{\text{н.п.}}^0$	T_e^0	$T_{\text{макс}}^0$	
ЭПСГ	3	—	175	—	265	1,1133
ЭПСА	4	32	205	240	270	—
ЭПСС	8	32	240	220	295	1,0258(36°)

Примечание. Здесь и в табл. 3 дипропаргиловые эфиры: ЭПСГ — глутаровой, ЭПСА — ади-пиновой, ЭПСС — себациновой кислот.

ский анализ проводили на приборе «Waters ALC-200» со стандартными колонками с μ -стиролем; растворитель — ТГФ, скорость подачи элюента 1 мл/мин, детекторы — дифференциальный рефрактометр ИР- и УФ-спектрофотометр с $\lambda=254$ нм.

Дифференциальный термический анализ ДТА проводили на приборе OD-102 фирмы МОМ (Венгрия), навески образцов составляли 100 мг, скорость подъема температуры 6 град/мин. Устойчивость соединений при нагревании на воздухе оценивали по $T_{\text{н.п.}}$, определяемой точкой пересечения касательных к пологой и восходящей ветвям кривой ТГА. Параметрами первого экзотермического пика (температурой его начала T_e и максимума $T_{\text{макс}}$) оценивали полимеризационную способность полученных соединений.

Полимеризацию диэфиров проводили в массе на воздухе и в вакууме, как в отсутствие инициаторов, так и с добавками 0,5–1 мас.% перекисных соединений или солей металлов, в температурном интервале 85–230°.

Выход гель-фракции W , определяли по соотношению массы фракции, не растворимой в кипящем хлороформе, и общей массы образца.

Глубину полимеризации рассчитывали по данным ИК-спектров ($P_{\text{св}}=$)

и микрокалориметрии (P_q), $P_{C=C}$ для всех полимеров рассчитывали по формуле

$$P_{C=C} = A_t/A_0,$$

где A_t — интегральная интенсивность полос поглощения при 2100 см^{-1} ($\nu_{C=C}$) или 3300 см^{-1} ($\nu_{H-C=C}$) в данный момент времени, A_0 — интенсивность тех же полос исходного мономера.

Для ЭПКД расчет проводили еще и другим методом с использованием внутреннего стандарта ($\nu_{C-H}=2950 \text{ см}^{-1}$) по формуле

$$P_{C=C} = k_t/k_0$$

Здесь $k_t = A_t/A_{2950}$, $k_0 = A_0/A_{2950}$. В пределах ошибки измерений значения $P_{C=C}$, полученные разными способами, совпали.

Микрокалориметрические исследования осуществляли на микрокалориметре Кальве в запаянных ампулах с навеской 0,1–0,2 г. Количество выделившегося тепла определяли с помощью интегратора ИП-4 или методом графического интегрирования, а P_q рассчитывали как Q_t/Q , где Q_t — тепло, выделившееся к моменту времени t , а Q — общий тепловой эффект реакции.

Используемые в работе диэфиры пропиоловой кислоты (ЭПК) и пропаргилового спирта (ЭПС), идентифицированные методами химического, спектрального и хроматографического анализа, представляют собой монодисперсные соединения в виде либо бесцветных жидкостей с невысокой вязкостью, либо кристаллических веществ белого цвета (табл. 2).

Анализ их ИК-спектров показал, что полосы поглощения, характерные для тройной связи, смешены для ЭПК по сравнению с ЭПС в сторону более низких частот и составляют в спектрах, снятых в хлороформе: для $\nu_{C=C}=2114-2116$ и $2125-2130 \text{ см}^{-1}$ и для $\nu_{H-C=C}=3303-3309$ и $3316-3320 \text{ см}^{-1}$ соответственно, при значительно большей интенсивности $\nu_{C=C}$ у ЭПК ($\epsilon_{\text{ЭПК}}=22,7$, $\epsilon_{\text{ЭПС}}=1,3 \text{ г/моль}\cdot\text{см}$), что связано с большей поляризумостью тройной связи кислотного остатка вследствие ее сопряжения с группой $C=O$.

По данным ДТА, все используемые эфиры устойчивы до $170-240^\circ$ (табл. 1 и 2). Нагревание выше этой температуры сопровождается выделением летучих и полимеризацией исходных соединений. Значения параметров первых экзотермических пиков кривых ДТА: $T_0=170-180$ и $220-240^\circ$ и $T_{\text{макс}}=205-235$ и $265-295^\circ$, для ЭПК и ЭПС соответственно, послужили ориентиром при выборе температур полимеризации, а их сравнение позволило сделать предварительный вывод о большей полимерационной способности ЭПК.

Полимеризация диэфиров пропиоловой кислоты. Термическая полимеризация ЭПК протекает с достаточно высокой скоростью при $170-180^\circ$ и характеризуется наличием индукционного периода, величина которого уменьшается с увеличением длины блока исходного мономера. Как видно из рис. 1 и 2, длина блока оказывает влияние и на скорость полимеризации, которая увеличивается с ростом n , что, очевидно, связано с большей подвижностью полимеризационной группы, находящейся на конце более длинной алифатической цепочки.

Характерной особенностью полимеризации этих соединений является гелеобразование при $P_{C=C}=15-20\%$ и сохранение этого значения для золь-фракции в течение нескольких часов. Не менее важная особенность — высокие (до 95–96%) значения предельных глубин полимеризации ($P_{C=C}^*$), не зависящие от n , температуры полимеризации и наличия кислорода в системе.

Как следует из сопоставления кривых на рис. 1 и 2, выход гель-фракции W_g при $P_{C=C}^*$ близок к 100%, что свидетельствует о том, что остав-

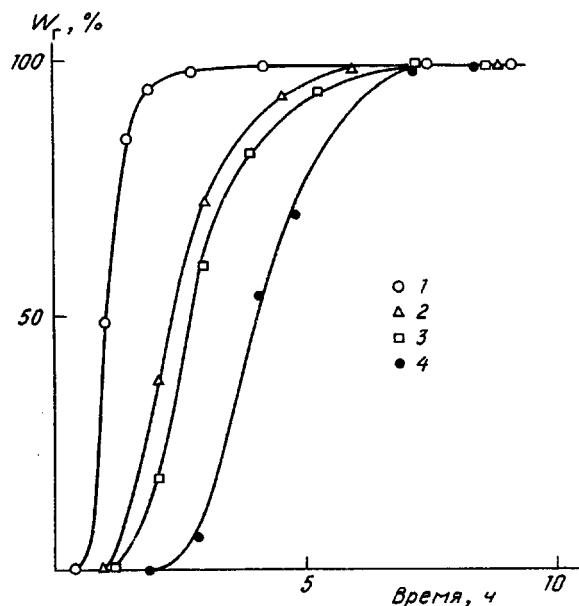


Рис. 1. Влияние времени реакции на выход гель-фракции для термической полимеризации ЭПКД при 180° (1) и 170° (2), а также ЭПКП* (3) и ЭПКП (4) при 170°

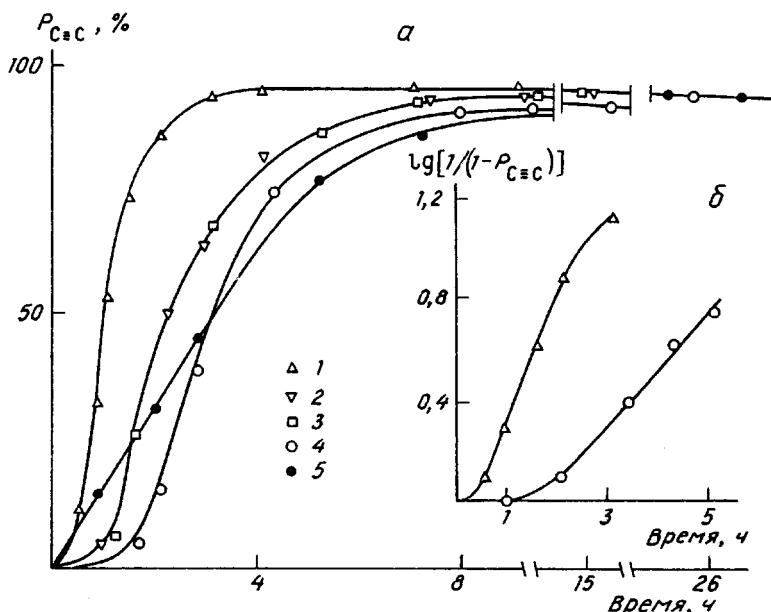


Рис. 2. Влияние времени реакции на глубину полимеризации ЭПК (а) и полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых (б) для ЭПКД при 180° (1) и 170° (2), а также ЭПКП* (3) и ЭПКП (4) при 170° и ЭПКД при 140° в присутствии AcAcNi (5)

шиеся свободными связи $C\equiv C$ принадлежат сетчатому полимеру. В свою очередь это может служить указанием на то, что полимеризация ЭПК протекает через стадию образования разветвленных или гребнеобразных полимеров.

Начальный период термической полимеризации ЭПК, практически до гель-точки, не поддается описанию с помощью уравнений первого или второго порядка, что указывает на сложный дробный порядок реакции. При больших глубинах (от 10–15 до 75–85%) полулогарифмические аноморфозы кинетических кривых в координатах $\ln(1/(1-P_{C\equiv C}))$ – время удовлетворяют первому порядку реакции. Эффективные константы скорости $k_{\text{эфф}}$, вычисленные для этого участка по уравнению $\ln(1/(1-P_{C\equiv C}))=k_{\text{эфф}}t$, имеют порядок 10^{-4} с (табл. 3).

Таблица 3

Зависимость $k_{\text{эфф}}$ от типа концевой связи $C\equiv C$ и условий полимеризации

Эфир	Температура полимеризации, °С (катализатор)	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^4$, с ⁻¹	$P_{C\equiv C}^{**}$, %	Метод определения
ЭПКП	170	1,6	15–75	ИК-спектроскопия
	180	2,1	10–85	»
ЭПКД	180	3,3	10–85	ИК-спектроскопия
	200	8,1		Калориметрия
	140 (ГПК) *	0,5	0–40	ИК-спектроскопия
		1,3	45–67	»
ЭПСС	190	0,27	0–20	ИК-спектроскопия
	200	0,15	0–70	Калориметрия
ЭПСГ	210	0,75	0–70	ИК-спектроскопия
ЭПСС	210	0,75	0–70	ИК-спектроскопия
	230	2,30	0–90	»
ПКД	200	0,17		Калориметрия
ЭПСС	120 (AcAcNi)	1,4	0–10	ИК-спектроскопия
	130 (AcAcNi)	1,8	0–14	»
	145 (AcAcNi)	3,4	0–18	»

* Гидроперекись кумола.

** Пределы значений $P_{C\equiv C}$ в которых справедливо уравнение $\ln\left(\frac{1}{1-P_{C\equiv C}}\right) = kt$

Изменение скорости тепловыделения при термической полимеризации ЭПК носит ступенчатый характер (рис. 3): сначала резкое увеличение, затем вблизи гель-точки ($P_q=13–15\%$) и вплоть до $P_q=45\%$ выделение тепла несколько замедляется, затем снова резкое увеличение (до $P_q=65\%$) и, наконец, спад. Максимальное тепловыделение вблизи $P_q=60–65\%$ делает эту стадию полимеризации особенно опасной с точки зрения возможности теплового взрыва при отверждении диэфиров пропиоловой кислоты.

Изучение влияния различных инициаторов показало, что добавки гидроперекиси кумола, ацетилацетонатов Ni и Cu и $CuCl_2$ позволяют понизить температуру полимеризации ЭПК до 140, 85–90 и 100° соответственно, при сохранении тех же значений $P_{C\equiv C}$.

Полимеризация диэфиров пропаргилового спирта. Полимеризация ЭПС протекает с достаточно высокой скоростью лишь при 210–230° (рис. 4 и 5). Перекисные инициаторы позволяют понизить эту температуру до 190°, а добавки AcAcNi – до 145° (рис. 4), что приводит, однако, к более низким значениям W^* и P^* . Так, если при 190–230° $W^*=95\%$, а $P_{C\equiv C}^*>90\%$,

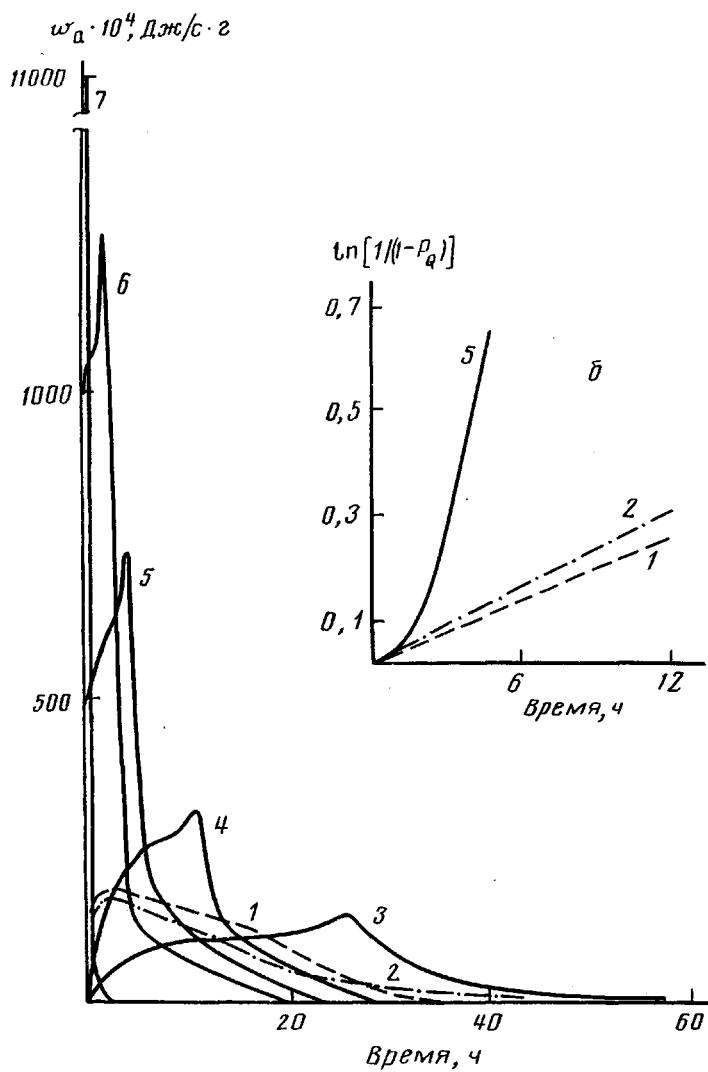


Рис. 3. Зависимость скорости тепловыделения от времени полимеризации (а) и полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых полимеризации (б). ЭПС (1) и ПКД (2) при 200°, а также ЭПКД при 150 (3), 160 (4), 170 (5), 180 (6) и 190° (7)

то при 145° (полимеризация в присутствии AcAcNi) происходит понижение этих параметров до 77 и 79% соответственно. Выход гель-фракции не зависит от длины блока исходного ЭПС, а также от наличия в системе кислорода при несколько более высоких значениях $P_{C\equiv C}$ в присутствии O_2 (рис. 5).

Гелеобразование в ходе полимеризации ЭПС наблюдается при $P_{C\equiv C} = 35\%$, т. е. при гораздо большей глубине, чем для ЭПК.

В отличие от ЭПК термическая и катализитическая полимеризация ЭПС формально хорошо описывается кинетическим уравнением первого порядка с момента начала полимеризации. При этом необходимо отметить, что лучше всего предложенная зависимость выполняется при сравнительно высоких температурах ($>200^\circ$) (табл. 3). При одной и той же температуре (200°) $k_{\text{оф}}$ термической полимеризации ЭПС почти на 2 порядка

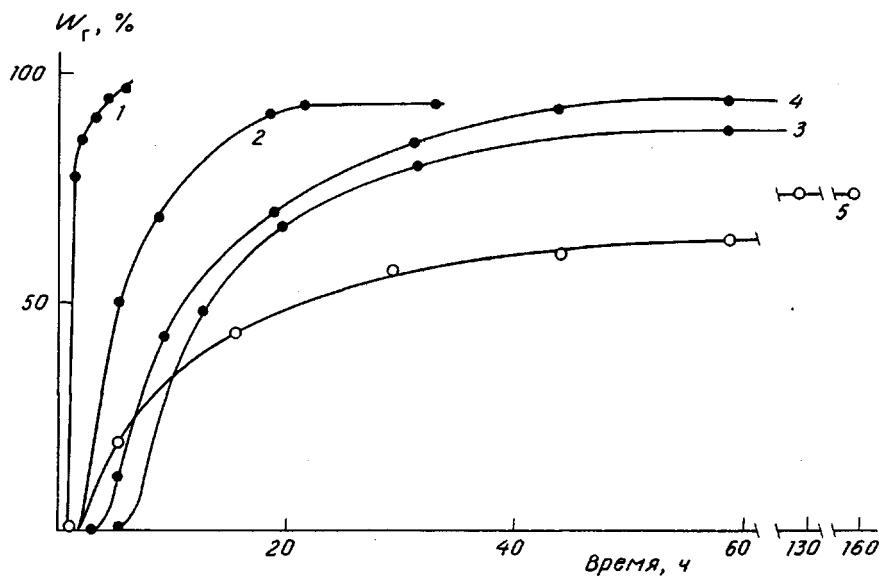


Рис. 4. Влияние времени реакции на выход гель-фракции для полимеризации ЭПСС при 230° (1), 210° (2), 190° (3), при 190° в присутствии 1% перекиси дакумила (4) и при 145° в присутствии 0,5% AcAcNi (5)

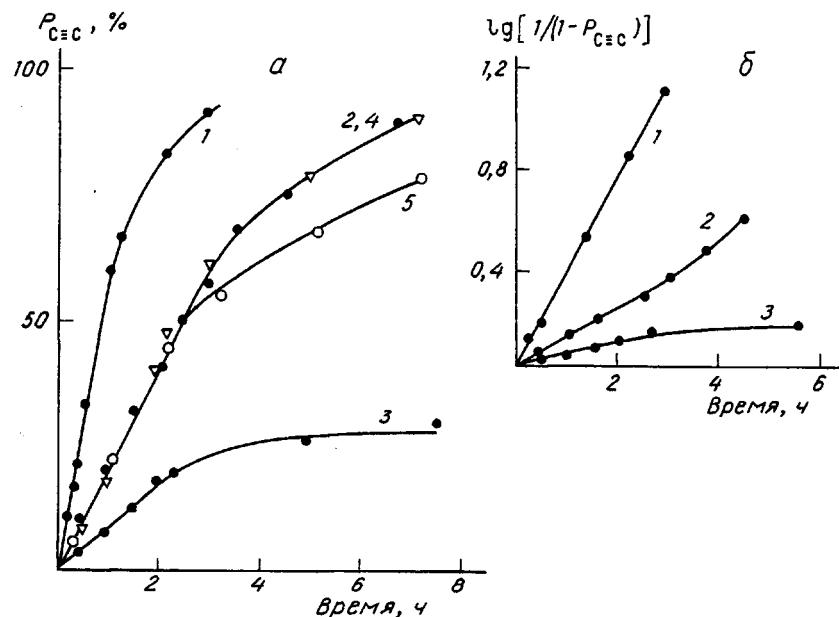


Рис. 5. Влияние времени реакции на глубину полимеризации ЭПСС (а) и полулогарифмические аноморфозы кинетических кривых (б) полимеризации на воздухе (1-4) и в вакууме (5) для ЭПСС при 230° (1), 210° (2) и 190° (3) и для ЭПСГ при 210° (4, 5)

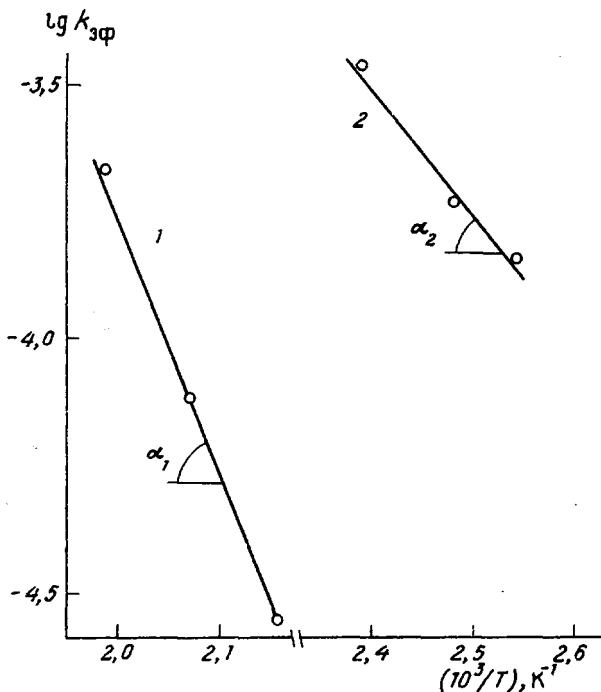


Рис. 6. Зависимость эффективных констант полимеризации от температуры для ЭПСС при 190–230° (1) и при 120–145° в присутствии AcAcNi (2)

ниже, чем для ЭПК. Для всех исследованных ЭПС ($m=3-10$) длина блока не оказывает влияния на скорость реакции.

Зависимость $k_{\text{аф}}$ от температуры хорошо описывается уравнением Аррениуса (рис. 6), и $E_{\text{акт}}$ составляет 101,4 и 47,4 кДж/моль для термической и инициированной AcAcNi полимеризации соответственно.

Следует отметить, что при $T < 200^\circ$ после завершения стадии реакции, отвечающей первому порядку, наблюдается резкое падение скорости, в то время как при полимеризации ЭПК происходит, напротив, ее возрастание. Аналогичная картина имеет место и при сравнении кинетических кривых скоростей тепловыделения: в отличие от ЭПК, скорость тепловыделения для ЭПС достигает максимального значения задолго до гелеобразования ($P_{c=c}=10\%$), а затем она только уменьшается.

Как видно из рис. 3, несмотря на отличия в химической структуре блока, кинетические кривые скорости тепловыделения при полимеризации ПКД практически такие же, как и для ЭПС. Полимеризация этого соединения также удовлетворяет кинетическому уравнению первого порядка с момента начала реакции, а значения $k_{\text{аф}}$ практически одинаковы для обоих веществ и равны при $200^\circ (1,5-1,7) \cdot 10^{-5}$ (табл. 3). Иными словами, механизм полимеризации ЭПС и ПКД, монодисперсных диэфиров пропаргилового спирта и полидисперсного олигомера с другой природой блока, но содержащих в качестве концевой группы одинаковый остаток пропаргилового спирта, один и тот же.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что полимеризация диэфиров с концевыми тройными связями существенно зависит от природы этой связи. Степень поляризованности тройной связи оказывает значительное влияние на ее поведение, что приводит к гораздо более высокой активности кислотной группы сравнительно со спиртовой. При этом гелеобразование в случае ЭПК наступает при более низких,

а максимальная скорость тепловыделения — при более высоких значениях $P_{\text{св}}^*$, чем в случае ЭПС. Существенно, что, в то время как полимеризация ЭПК характеризуется наличием индукционного периода и дробным порядком реакции, полимеризация ЭПС подчиняется уравнению первого порядка с момента начала реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шерле А. И., Гусарова Е. Б., Зеленецкая Т. В., Сельская О. Г. // Высокомолек. соед. 1983. Т. 25. № 10. С. 783.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва

Поступила в редакцию
12.07.91

УДК 541(64+14) : 539.199

© 1992 г. С. Ю. ГРЕБЕНКИН, Б. В. БОЛЬШАКОВ

ПРОЯВЛЕНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ МАТРИЦЫ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В РЕАКЦИИ ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИИ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ

Кинетическим методом посредством *цис*-*транс*-фотоизомеризации азокрасителей исследовано явление локальной релаксации в матрице ПММА, происходящей после получения реакционноспособных частиц фотолизом. Обнаружено, что это явление по-разному проявляется в изомеризации молекул различного размера и зависит от длины волны фотолизующего света.

Ранее было обнаружено явление релаксации локального матричного окружения молекулы, участвующей в реакции *цис*-*транс*-фотоизомеризации [1]. Молекулы азокрасителя, растворенного в ПММА, первоначально находящиеся в форме *транс*-изомера, подвергали сравнительно кратковременному фотолизу светом с $\lambda=405$ нм, тем самым осуществляя превращение *транс*-изомера в *цис*-изомер. Через некоторое время после фотолиза под воздействием света 546 нм проводили обратную реакцию *цис*-*транс*-изомеризации. Было установлено, что с увеличением темновой паузы между двумя фотолизами (под действием света с $\lambda=405$ и 546 нм) квантовый выход *цис*-*транс*-изомеризации падает и выходит на стационарное значение за ~30 мин при $-40\dots-70^\circ$.

Представляет интерес выяснить, в какой степени этот процесс связан с перемещением зондовой молекулы по матрице, как зависит проявление локальной релаксации от размера изомеризующейся молекулы и длины волны света, используемого для *цис*-*транс*-изомеризации. Решению этих вопросов посвящена настоящая работа.

Исследован следующий ряд азокрасителей.

1. *n*-Азотолуол.
2. 1,1'-Азонафталин.
3. 1-Нафтил-*n*-азометоксибензол.