

УДК 541.64:543.544:547.362.3

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ПРОИЗВОДНЫХ ПРОПИОЛОВОЙ КИСЛОТЫ
И ПРОПАРГИЛОВОГО СПИРТА
МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 1994 г. А. И. Шерле, Е. Б. Гусарова, В. В. Промыслова, Д. Д. Новиков,
Г. М. Трофимова, В. Т. Шашкова

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 21.08.92 г.

Методом гель-проникающей хроматографии показано, что полимеризация диэфиров пропиоловой кислоты и ряда гликолей и пропаргилового спирта и ряда двухосновных кислот как в присутствии перекисных или металлсодержащих инициаторов, так и в их отсутствие протекает через образование растворимых гребнеобразных или разветвленных полимеров с системой сопряженных связей. Независимо от условий проведения реакции и природы концевой группы при полимеризации образуется растворимый в мономере и в низкокипящих растворителях набор продуктов, сохраняющийся в течение всего процесса вплоть до самых высоких глубин превращения ($P_{C=C}$). Обнаружено влияние концевой группы и металлсодержащего катализатора на механизм полимеризации.

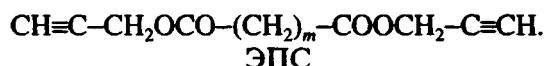
Образование густосетчатых полимеров при радикальной полимеризации олигомеров с концевыми связями $C\equiv C$ протекает по микрогетерогенному механизму, который применительно к полиэфиракрилатам [1] предполагает наличие в системе на протяжении всего процесса двух компонентов – исходного непрореагировавшего олигомера и полимера с предельной глубиной полимеризации.

Представляло интерес определить применимость этой схемы к новому классу сополимеров, отличающемуся от ранее изученных наличием остова сопряженных двойных связей.

Такие полимеры получают при радикальной и ионной полимеризации различных олигомеров с концевыми связями $C\equiv C$ [2, 3].

При этом, как было показано при исследовании модельных соединений [4], механизм полимеризации таких олигомеров зависит от природы концевой группы и от наличия катализатора.

В настоящей работе изучение полимеризации проводили на тех же модельных соединениях – диэфирах пропиоловой кислоты и ряда гликолей (ЭПК) и пропаргилового спирта и двухосновных кислот (ЭПС) – монодисперсных продуктах следующего строения:



Поскольку было обнаружено, что основные закономерности не зависят от величины m и n , в работе приводятся данные для одного представителя каждого типа диэфиров: биспропиолата декандиола ($n = 10$) и биспропаргилата адипиновой кислоты ($m = 4$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию диэфиров проводили в массе на воздухе и в вакууме: термическую – при 160 - 180°C (ЭПК) и 210 - 230°C (ЭПС), с добавками 1% перекиси дикумила (ПД) – при 150°C (ЭПК), 0,5% Ni(AcAc) – при 65 - 70°C (ЭПК) и 110 - 150°C (ЭПС). Время реакции варьировали от 5 до 7 ч. Глубину полимеризации $P_{C=C}$ определяли методом ИК-спектроскопии.

Анализировали как полимеризат до гель-точки, так и золь-фракцию, выделенную экстракцией кипящим хлороформом.

Анализ осуществляли на гель-хроматографе фирмы "Waters" с ультрастирогелевыми колонками пористостью 100, 500, 1000 Å. В качестве детекторов использовали дифференциальный рефрактометр и УФ-детектор на $\lambda = 254$ нм, в качестве элюента – тетрагидрофуран, скорость элюирования – 0,6 мл/мин, температура комнатная. Отнесение пиков проводили с помощью калибровочных прямых $IgMM - V_{el}$, приведенных на рис. 1. В области I для ЭПК использовали прямую 1, построенную для ряда линейных дипропиолатов гликолей разной длины, а для ЭПС –

прямую 2 для ряда дипропаргилатов двухосновных насыщенных кислот и олигокарбонатпропаргилатов с последовательно увеличивающими-ся ММ; в области II использовали прямую 3, построенную для полистирола.

Содержание N -меров (A_N) в полимеризате определяли по данным R_f двумя способами. По первому A_N рассчитывали по калибровочной прямой $h - c$ (h – высота пика на хроматограмме мономера, c – концентрация мономера в пробе) с использованием поправочного коэффициента $k = r_N/r_1$, где r_1 и r_N – показатели преломления мономера и N -мера соответственно. Показатели преломления N -меров с $N > 1$ рассчитывали по Фогелю [5], используя для расчета $r_{C=C}$ экспериментально полученное значение коэффициента преломления биспропиолатпентандиола. Проведенные расчеты показали, что ошибка, вносимая при неучтении k , составляет 0.5 - 1.3% для ЭПК и 0.5 - 4.4% для ЭПС. По второму методу содержание N -мера рассчитывали как $A_N = S_N / \sum S_N$ где S_N – площадь пика N -мера. Полученные по двум методам результаты совпали в пределах ошибки эксперимента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полимеризация производных пропиоловой кислоты

Как показали исследования, сразу после начала термической полимеризации ЭПК реакционная смесь представляет собой набор продуктов, одинаковый при проведении процесса на воздухе и в вакууме. Уже через 20 - 30 мин на хроматограмме¹ (рис. 2) видно пять хорошо разрешенных пиков, отнесенных к моно-, ди-, три-, тетра- и пентамерам, и широкий размытый максимум, который вместе с пентамером в дальнейшем будет называть высокомолекулярной частью хроматограммы (ВМЧ).

С увеличением времени реакции возрастает конверсия мономера и происходит накопление продуктов полимеризации. При этом доля димера остается небольшой в течение всего процесса, несколько больше содержание тетрамера и особенно тримера; доля ВМЧ интенсивно растет при постоянном обогащении ее продуктами со все большей ММ (табл. 1). Высокомолекулярная часть хроматограммы по ходу процесса ви- доизменяется: если сначала наблюдалась плавная огибающая, то затем в области больших ММ начинает проявляться мультиомодальность, возникает и количественно увеличивается выходящая с фронтом хроматограммы фракция, соответствующая $M > 40000$ полистирольных

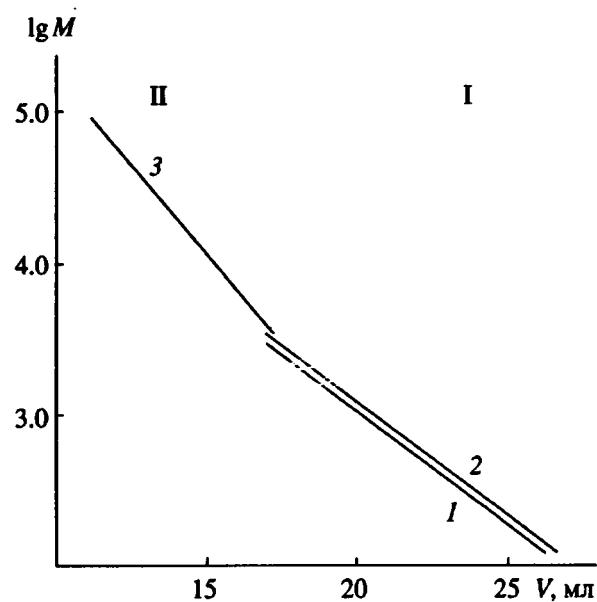


Рис. 1. Калибровочные прямые ЭПК (1), ЭПС (2) и ПС (3).

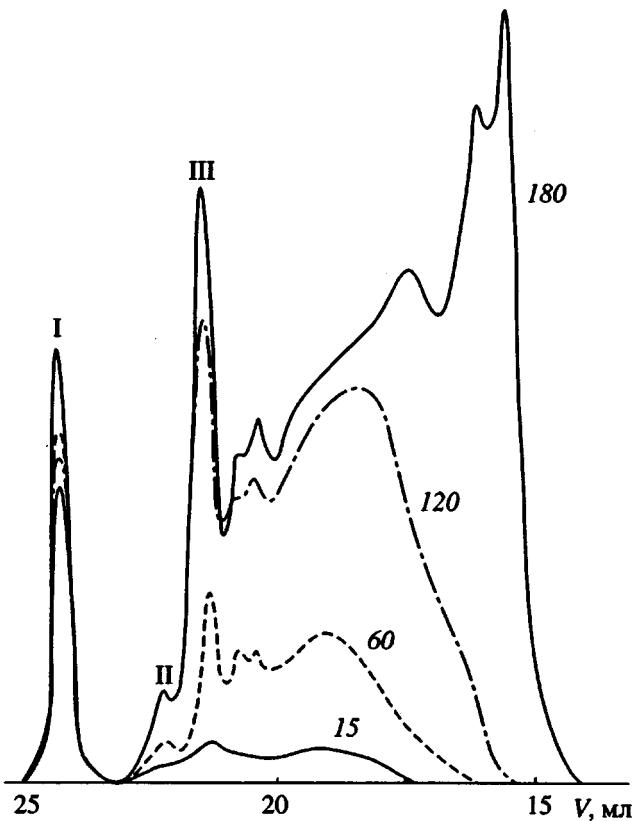


Рис. 2. Хроматограммы полимеризата, полученного термической полимеризацией ЭПК при 160°C. Арабские цифры у кривых соответствуют $\tau_{\text{пол}}$ в мин (УФ-детектор), римские цифры при пиках – степени полимеризации.

¹ Время зависит от природы олигомера и уменьшается с увеличением длины олигомерного блока и температуры.

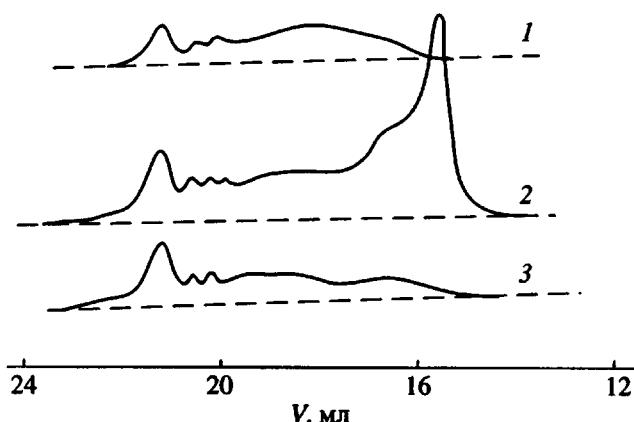


Рис. 3. Хроматограмма продуктов термической полимеризации ЭПК при 170°C (R_f-детектор). 1, 2 — полимеризат при $t = 60$ (1) и 110 мин (2), 3 — золь-фракция 130 мин.

единиц, из которой в дальнейшем образуется гель (рис. 3).

Следует отметить, что, как видно из хроматограмм, образование высокомолекулярных фракций происходит не постепенно, путем равномер-

Таблица 1. Состав продуктов полимеризации биспропиолата декандиола

Условия полимеризации	$\tau_{\text{пол.}}$, мин	Доля мономера в смеси, %	Доля N-меров в продуктах реакции, %				
			N = 2	N = 3	N = 4	N > 4	
170°C	60	76	2.5	16.9	6.6	74.0	
	90	57	1.6	12.1	4.6	81.7	
	110	49	1.2	10.9	5.5	82.4	
	130*	66	3.6	23.0	9.0	64	
	180*	64	8.1	41.3	16.9	33.7	
150°C 1% ППД	10	88	6.0	32.5	14.5	47.0	
	20	65	2.0	15.0	6.9	76.1	
	30	57	1.9	14.4	6.0	77.7	
	50*	59	2.0	14.6	6.1	77.6	
	60*	59	1.9	12.7	12.0	66.1	
65°C	5	96	—	—	100.0	—	
	10	83	—	25.0	62.5	12.5	
	20	75	3.0	14.8	44.6	37.6	
	30	71	3.0	15.3	35.5	46.2	
	120	70	2.7	12.3	34.5	50.5	
0.3% Ni(AcAc)	300	50	2.0	7.7	21.4	68.9	
	70°C**	15	51	3.4	12.3	23.7	62.3
		90	47	3.8	10.5	24.1	61.6

* Золь-фракция.

** Температура реакции после проведения процесса при 65°C (300 мин).

ного наращивания ММ, а скачком при взаимодействии образующихся в ходе реакции N-меров.

Определение $P_{C=C}$ полимеризата в предгелиевой стадии показало, что 85% связей C=C остаются к этому моменту непрореагировавшими. Поскольку конверсия мономера в этой точке составляет около 50% (табл. 1), становится очевидным, что полимеризация протекает сначала по одной концевой связи. Иными словами, высокомолекулярные продукты, образующиеся на предгелиевой стадии, представляют собой набор гребнеобразных или разветвленных полимеров, содержащих свободные полимеризационноспособные группы.

Исследование золь-фракции показало, что она состоит из тех же продуктов, что и реакционная масса до гель-точки, за вычетом фракций с наибольшими ММ. По мере протекания процесса в золь-фракции постоянно уменьшается $M_{\text{макс}}$ и падает доля ВМЧ, участвующая в образовании геля (табл. 1).

Проведение реакции в присутствии ПД в качестве инициатора увеличивает скорость полимеризации, не изменяя качественного состава продуктов (табл. 1).

Использование в качестве инициатора Ni(AcAc), позволяя понизить температуру проведения реакции, приводит к образованию такого же набора продуктов, как и в случае термической полимеризации, но с существенно иным их распределением. Как видно из рис. 4, вместо довольно симметричной хроматограммы ВМЧ, начинающейся с тетрамера (рис. 3), в данном случае с увеличением ММ наблюдается постепенное уменьшение доли соответствующей фракции и в результате — значительно меньшая доля фракций с высокими ММ. Содержание тетрамера в этом случае значительно больше², а доля ВМЧ меньше в течение всего процесса.

Существенно отличается и кинетика процесса. Как видно из табл. 1, хотя полимеризация в присутствии Ni(AcAc) протекает при более низких температурах, мономер в начале реакции расходуется гораздо быстрее, чем при термической полимеризации. Однако по истечении 25 - 30 мин расход мономера прекращается и реакция замедляется. Повышение температуры приводит к возобновлению процесса.

Следует отметить, что гелеобразование при инициированной Ni(AcAc) полимеризации происходит при температурах выше 70°C, при более низких температурах гель не образуется.

Состав и распределение продуктов в золь-фракции такие же, как и в полимеризате до точки геля.

² Сравнение здесь и в дальнейшем проводится при одинаковой конверсии мономера.

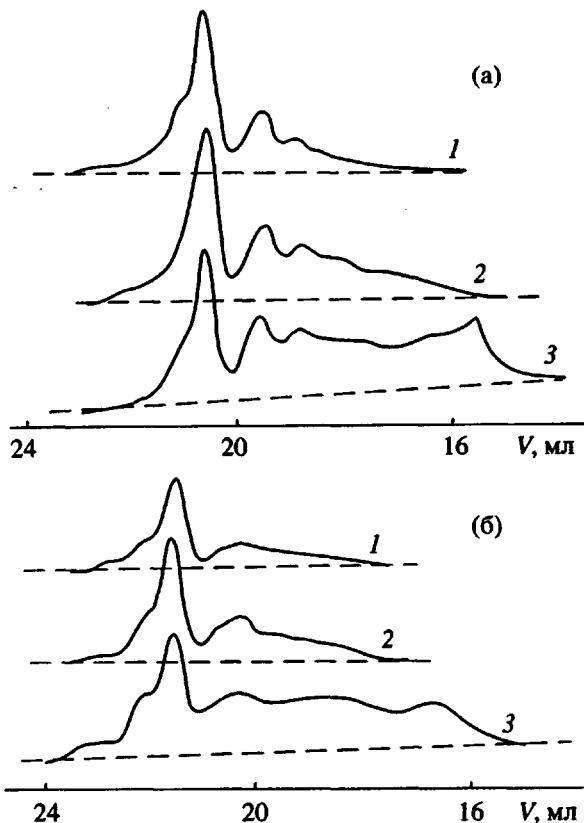


Рис. 4. Хроматограмма продуктов инициируемой $\text{Ni}(\text{AcAc})$ полимеризации (R_1 -детектор). а – ЭПК: $T = 65^\circ\text{C}$, $\tau = 20$ (1), 120 (2) и 300 мин (3); б – ЭПС: $T = 110^\circ\text{C}$, $\tau = 15$ (1), 60 мин (2); $T = 140^\circ\text{C}$, $\tau = 60$ мин (3).

Таким образом, в то время как применение перекисных инициаторов, увеличивая скорость полимеризации, не изменяет механизма процесса, использование $\text{Ni}(\text{AcAc})$ приводит к другому распределению продуктов, что свидетельствует о качественно ином механизме, чем в случае термической и перекисно-инициированной полимеризации. Вид ВМЧ хроматограммы позволяет предположить в этом случае другой тип ММР со значительным уменьшением доли рекомбинационных процессов на стадии обрыва цепи и образование в связи с этим полимеров с меньшими ММ.

Для выяснения химической структуры образующихся N -меров было исследовано соотношение интенсивностей сигналов в дифференциальном рефрактометре и УФ-детекторе. Для всех типов полимеризации это соотношение в течение всего процесса практически постоянно для каждого продукта. Однако при переходе от мономера к димеру оно резко увеличивается и в дальнейшем имеет общую тенденцию к повышению с ростом степени полимеризации N , т.е. поглощение в УФ-области растет более интенсивно, чем N .

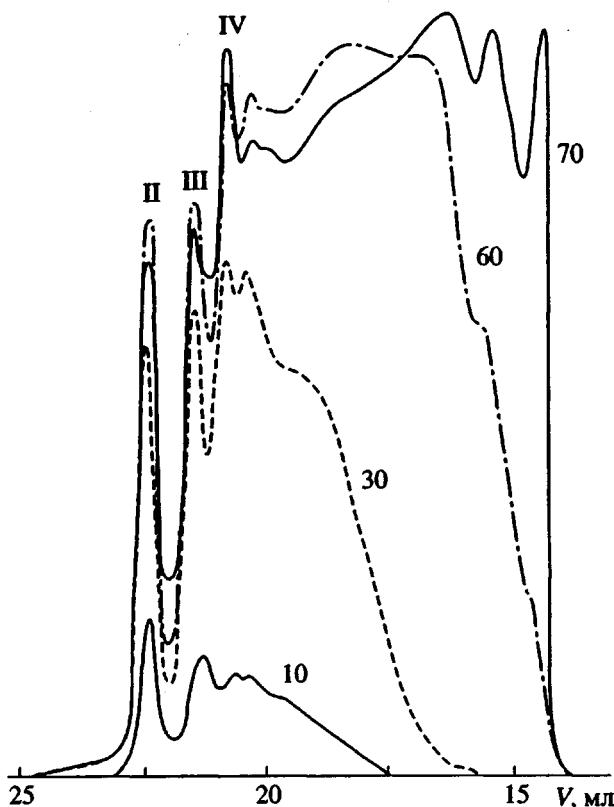


Рис. 5. Хроматограмма полимеризата ЭПС при 220°C . Цифры у кривых соответствуют $\tau_{\text{пол}}$ в мин.

Такое изменение может свидетельствовать о том, что, независимо от условий проведения реакции, полимеризация ЭПК сопровождается образованием продуктов с системой сопряжения, возникающей уже на стадии растворимых продуктов и растущей по мере протекания процесса. Наличие сопряженных двойных связей в нераспространенных полимерах было подтверждено методом ЭПР.

Полимеризация производных пропаргилового спирта

Термическая полимеризация ЭПС на воздухе протекает с образованием такого же набора продуктов, как и в вакууме. Как видно из рис. 5, на хроматограмме полимеризата ЭПС, как и для ЭПК, видны четкие пики, отнесенные к 2-, 3-, 4- и 5-мерам, и неразрешенная часть, относящаяся к более высокомолекулярным продуктам. В начале реакции образуются в основном короткие N -меры. Доля димера и тетрамера по сравнению с ЭПК значительно выше, особенно в начале процесса, ближе к гель-точке она уменьшается в 2 с

Таблица 2. Состав продуктов полимеризации биспропаргилата адипиновой кислоты

Условия полимеризации	t, мин	Доля мономера в смеси, мас. %	Доля N-мера в продуктах реакции, мас. %			
			N = 2	N = 3	N = 4	N > 4
220°C	10	88.1	10.9	26.1	15.3	47.7
	30	78.6	6.5	15.4	12.1	47.7
	50	58.4	3.8	10.6	7.9	77.6
	65	44.9	2.9	7.8	5.4	83.8
Ni(AcAc) 0.5%	15	83.0	5.0	15.0	13.0	37.0
	30	73.0	2.3	12.3	39.3	46.0
	60	70.0	2.4	12.3	37.9	47.4
110°C	180	60.0	1.8	9.9	28.2	60.0
	300	59.0	1.9	14.4	22.6	61.0
	420	55.0	1.1	8.4	24.5	66.0
140°C*	60	53.0	2.6	9.8	18.6	69.0
150°C**	120***	58.7	7.1	14.7	21.2	57.0

* Температура реакции после проведения процесса при 110°C в течение 420 мин.

** Температура реакции после проведения процесса при 140°C в течение 60 мин.

*** Золь-фракция.

Таблица 3. Изменение соотношения УФ/R_V для N-меров в процессе полимеризации некоторых производных пропиоловой кислоты ($T = 65^\circ\text{C}$) и пропаргилового спирта ($T = 110^\circ\text{C}$) в присутствии Ni(AcAc)

N	Значение отношений интенсивности сигналов УФ- и R _V -детекторов при времени полимеризации, мин					
	90	120	180	60	300	60*
ЭПК ($n = 10$)			ЭПС ($m = 4$)			
1	1.3	1.4	1.3	-	-	-
2	2.9	2.8	2.8		2.0	1.7
3	2.9	2.6	2.6	0.6	0.6	0.8
4	2.8	2.8	3.0	0.5	0.5	0.6
6	2.9	3.1	3.1	1.2	1.2	1.4
8	2.9	3.2	3.0	1.7	1.7	1.8
10	3.0	3.2	2.5	-	2.0	2.3

* Время проведения процесса при 140°C после выдержки 300 мин при 110°C.

лишним раза, но для димера остается все же выше, чем в случае ЭПК (табл. 2). Начиная с тетрамера доля последующих N-меров резко падает с ростом ММ.

Если на ранних стадиях реакции вид ВМЧ хроматограммы напоминает полимеризацию ЭПК с Ni(AcAc), то с увеличением конверсии мономера он приближается к виду хроматограммы для термической полимеризации ЭПК. В области II первый пик, как и в случае ЭПК, соответствует примерно 40000 полистирольных единиц. Продукты больших ММ (или больших размеров) выходят с фронтом растворителя, при этом если для ЭПК они появляются уже при $P_{\text{C}=\text{C}} = 40\%$, то в случае ЭПС их образование отмечается только при $P_{\text{C}=\text{C}} > 60\%$.

Реакция полимеризации ЭПС, инициированная Ni(AcAc), дает такой же тип распределения продуктов, как и инициированная этим же катализатором полимеризация ЭПК, с преобладанием тетрамера в продуктах реакции (табл. 2). По сравнению с термической полимеризацией ЭПС доля димера здесь в 2 - 3 раза меньше, а содержание тетрамера с течением времени не уменьшается, а наоборот, значительно возрастает. В отличие от всех ранее рассмотренных случаев полностью отсутствуют высокомолекулярные продукты, выходящие с фронтом хроматограммы.

Соотношение интенсивностей сигналов в УФ- и R_V-детекторах так же, как и для ЭПК, увеличивается с ростом N. В данном случае эти тенденции проявляются более наглядно вследствие отсутствия у мономера ЭПС собственного поглощения в УФ-области (табл. 3).

Таким образом, существенным отличием термической полимеризации пропаргилатов от пропиолатов в дополнение к ранее обнаруженным является иной характер распределения образующихся продуктов, что подтверждает различия в механизмах полимеризации этих соединений.

Инициированная Ni(AcAc) полимеризация протекает одинаково для ЭПС и ЭПК, и ее механизм отличается от механизма термической полимеризации.

Все это подтверждает влияние концевой группы и металлоорганического катализатора на механизм полимеризации исследуемых соединений.

Полученные результаты показывают, что независимо от условий проведения реакции и природы концевой группы при полимеризации олигомеров с концевыми связями C≡C образуется растворимый в мономере и в низкокипящих растворителях набор продуктов, сохраняющийся в течение всего процесса вплоть до самых высоких глубин полимеризации ($P_{\text{C}=\text{C}} = 80 - 90\%$). Это существенно отличает исследуемую реакцию от

полимеризации ОЭА и делает невозможным применение к ней известной схемы [1].

Наличие в продуктах реакции растворимых высокомолекулярных соединений и различие в интенсивностях сигналов в УФ- и R_i -детекторах свидетельствует о том, что полимеризация в течение длительного времени протекает только по одной связи $C\equiv C$ с образованием гребнеобразных или разветвленных полимеров с системой сопряженных двойных связей. Дальнейшая реакция по свободным концевым группам приводит к нерастворимым трехмерным полимерам, состоящим из каркаса сопряженных двойных связей с насыщенными гибкими мостиками между узлами решетки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. С. 63.
2. Берлин А.А., Гусарова Е.Б., Кефели Т.Я., Филипповская Ю.М., Шерле А.И. А. с. 777044 СССР // Б. И. 1980. № 41. С. 91.
3. Азатян А.В., Заплишный В.Н., Погосян Г.Н., Шерле А.И. Тез. докл. III Всесоюз. конф. по химии и физикохимии олигомеров. Одесса, 1986. С. 82.
4. Шерле А.И., Гусарова Е.Б., Пирогов О.Н., Васильев И.А. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 9. С. 3.
5. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. С. 199.

A Study of Polymerization of Derivatives of Propiolic Acid and Propargyl Alcohol by Gel-Permeation Chromatography

**A. I. Sherle, E. B. Gusalova, V. V. Promyslova, D. D. Novikov,
G. M. Trofimova, and V. T. Shashkova**

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia*

Abstract – Using gel-permeation chromatography it was shown that polymerization of diesters of propiolic acid and a series of glycols and propargyl alcohol and a series of dicarboxylic acids induced by peroxide or metal-containing initiators or performed in the absence of the catalysts produced soluble comb-shaped or branched conjugated polymers. Regardless of the reaction conditions and the nature of the terminal group the reaction formed a set of products soluble in the monomer and low-boiling solvents, which remained unchanged during the process up to the highest conversions ($P_{C=C}$). The terminal group and the metal-containing catalyst affected the mechanism of polymerization.