

УДК 541.(64+24):542.952

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИ РАЗВЕТВЛЕННОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

© 1995 г. В. И. Колегов

Научно-исследовательский институт полимеров  
606006 Дзержинск Нижегородской обл.

Поступила в редакцию 11.01.94 г.

Изучены закономерности формирования ММР при радикальной разветвленной полимеризации вплоть до гелеобразования полифункциональных мономеров, содержащих две или три аллильные, две метакрилатные группы, несколько двойных связей различной природы. Установлено, что в начале полимеризации образуются линейные молекулы, при этом их длина и длина кинетической цепи зависят от природы мономеров и условий полимеризации. Несмотря на различия в химическом строении мономеров, ММР полимеров, полученных до точки гелеобразования, имеют одинаковый полимодальный характер. Размеры разветвленных макромолекул, соответствующих максимумам на гель-хроматограммах, являются характерными (8, 18 и 47 нм) и не зависящими от условий полимеризации и природы полифункционального мономера. Определены средние ММ и параметры разветвленности полимеров. Приведены значения конверсии гелеобразования, оценены конверсии, ниже которых образуется преимущественно линейный полимер, и проанализирована их связь со степенью полимеризации линейного полимера.

Одним из способов синтеза реакционноспособных и сшитых полимеров является радикальная полимеризация соединений с несколькими двойными связями. Такие полимеры широко применяют для получения композиционных материалов, устойчивых к тепловому, механическому и химическому воздействиям. Поэтому исследование процессов полимеризации, сопровождающихся образованием сетчатых полимеров, приобретает теоретическое и практическое значение.

В литературе имеется много работ по синтезу, изучению структуры и свойств сетчатых полимеров [1, 2]. Большой объем работ выполнен по изучению полимеризации диаллильных соединений [3, 4], в особенности на диаллиловом эфире фталевой кислоты [5 - 7]. Строение образующихся разветвленных макромолекул изучали путем омыления форполимера до полиаллилового спирта [8]. При омылении разветвленные молекулы распадаются на линейные цепи, из которых они состоят. Оценка молекулярной массы разветвленных и полученных при омылении линейных цепей вместе с ненасыщенностью позволила оценивать разветвленность и циклизацию [9]. Определение скорости полимеризации и построение модели полимеризации, учитывающей реакции роста, циклизации, деградационной передачи цепи и передачи цепи на обрыватель, позволили оценить отношения констант скоростей циклизации и передачи цепи на мономер и обрыватель к скорости роста цепи [10].

Однако отсутствуют достаточно ясные представления о росте молекул и формировании ММР в процессе радикальной полимеризации мономеров, содержащих несколько двойных связей, как аллильных, так и неаллильных. Правда, разветвленную полимеризацию сложно изучать, так как для большинства полифункциональных мономеров гелеобразование происходит при очень низких конверсиях. Цель настоящей работы – изучение общих закономерностей формирования ММР, справедливых для полимеризации полифункциональных мономеров различной химической природы, определение молекулярно-массовых характеристик и параметров разветвленности от самых низких конверсий вплоть до точки гелеобразования, изучение влияния длины кинетической цепи роста радикала на конверсию гелеобразования.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили ненасыщенные соединения, полимеризующиеся по радикальному механизму и содержащие две или три аллильные группы: диаллиловые эфиры изофталевой (ДАИФ) и эндометилентетрагидрофталевой кислот (ДЭТ), диаллилкарбонаты, триаллилизоцианурат (ТАИЦ); две метакрилатные группы – диметакрилат этиленгликоля (ДМЭГ), а также мономеры, содержащие две или три двойные связи различной природы. Это – производ-

ные эндометилентетрагидрофталевой кислоты, содержащие одну аллильную и другую метакрилоилоксиэтильную (АМЭТ) и акрилоилоксиэтильную группы (АЭТ).

Полимеризацию проводили в массе и в растворе при 80 и 100°C. В качестве инициаторов полимеризации ДАИФ, ДЭТ, ТАИЦ, ДМЭГ использовали пероксид бензоила (ПБ), а при полимеризации АМЭТ и АЭТ – ДАК. Экспериментальные подробности приведены в работах [11, 12] (ДАИФ, ДМЭГ), [13] (ДЭТ, диаллилкарбонаты), [14] (АМЭТ, АЭТ, ТАИЦ).

Содержание двойных связей в процессе полимеризации определяли методом ИК-спектроскопии по полосам поглощения 1622 и 1632 нм, относящимся к (мет)акрилатной и аллильной группам [14].

Среднечисленную молекулярную массу  $M_n$  определяли методами мембранный и газовой осмометрии.

Для определения ММР использовали метод ГПХ. Хроматографию проводили на установке с набором из пяти стирогелевых колонок с пористостью  $10^4$ ,  $3 \times 10^3$ ,  $10^3$ ,  $10^2$  и 25 нм с рефрактометрическим и фотометрическим детекторами с  $\lambda = 254$  и 546 нм. Элюентом служит ТГФ. Для калибровки применяли узкодисперсные образцы ПС.

Гель-хроматографическому анализу подвергали пробы реакционной массы от начала полимеризации (при конверсии 0.2%) вплоть до точки гелеобразования. Это дало возможность одновременно с ММР определять конверсию мономера без выделения полимера [11, 14].

В процессе исследования реакционноспособных и сшитых полимеров была обнаружена возможность разделения по размерам сшитых полимерных микрочастиц на колонках, используемых для гель-хроматографического анализа полимеров в органических растворителях [15]. Микрочастицы с размерами, большими диаметра пор сорбента, делятся по механизму гидродинамической хроматографии. Для регистрации микрочастиц применяли фотометрический детектор, работающий в видимой области спектра ( $\lambda = 546$  нм) и чувствующий сшитые микрочастицы, сильно рассеивающие свет. Получена калибровочная зависимость, связывающая диаметры микрочастиц с объемами их удерживания [16]. Это дало возможность регистрировать в полимерах наличие сшитых микрочастиц и оценивать их размеры.

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 этой линейной молекулы может прореагировать с растущим полимерным радикалом. Так 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. Зная среднечисленные ММ разветвленных макромолекул  $M_n$  и линейных цепей  $M_{n_1}$ , составляющих их, нетрудно получить  $b_n$  из выражения [17]

$$b_n = \frac{M_n}{M_{n_1}} - 1. \quad (1)$$

Из аналогичного уравнения можно рассчитывать и  $b_w$ :

$$b_w \approx \frac{M_w}{M_{w_1}} - 1. \quad (2)$$

Однако последнее выполняется точно лишь в случае образования монодисперсных линейных цепей ( $M_{n_1} = M_{w_1}$ ) [12].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим полимеризацию диаллильных соединений. Известно, что при полимеризацииmonoаллильных соединений образуется низкомолекулярный полимер. Это обусловлено легким прохождением реакции передачи цепи на мономер с образованием малореакционноспособных радикалов – деградационной передачей цепи [18]. При полимеризации диаллильных соединений на начальной стадии полимеризации должны образовываться линейные молекулы также с низкой ММ.

На рис. 1 приведены гель-хроматограммы форполимера ДАИФ (ФДАИФ) в процессе полимеризации при 80°C в растворе, содержащем 33% бензола [12]. Из них и работы [11] следует, что на начальной стадии полимеризации образуются линейные макромолекулы с молекулярной массой, соответствующей максимуму хроматограммы (кривая 1),  $M = 4.3 \times 10^3$ . С увеличением конверсии молекулы растут, разветвляются и на хроматограммах последовательно появляются второй, третий и четвертый максимумы, соответствующие разветвленным макромолекулам с  $M = 22 \times 10^3$ ,  $98 \times 10^3$  и  $530 \times 10^3$  (кривые 2 - 4). В начале гелеобразования появляется пятый максимум, соответствующий сшитым микрочастицам с  $D > 90$  нм (кривая 5), рассеивающим видимый свет (кривая 6). Дальнейшая полимеризация приводит к образованию пространственной сетки.

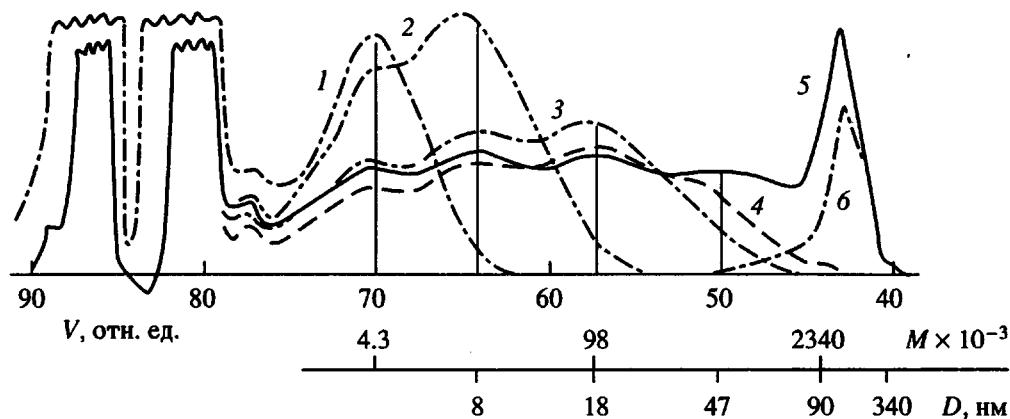


Рис. 1. Хроматограммы реакционной массы при полимеризации ДАИФ в бензоле при конверсиях 2.2 (1), 21.5 (2), 35 (3), 37 (4) и 41% (5, 6), полученные с помощью рефрактометра (1 - 5) и фотометра (6) с \$\lambda = 546\$ нм. Два больших максимума в области элюционных объемов \$V > 79\$ на этом и других рисунках относятся к мономеру и растворителю.

В табл. 1 приведены средние ММ и параметры разветвленности ФДАИФ, возрастающие с увеличением времени полимеризации и конверсии.

Образец 1 (табл. 1), полученный при конверсии 2.2%, имеет \$M\_n = 2.3 \times 10^3\$, рассчитанную из гель-хроматограммы по ПС-калибровке. Поскольку ПС-калибровка дает \$M\_n\$ в 1.5 раза более низкую, чем мембранный осмометрия [12], то истинная \$M\_n\$ для образца 1 равна 3450. Можно сравнить последнее значение с ММ заведомо линейных полимеров, полученных при полимеризации мономаллилфталата (\$M\_n = 3840\$) [9] и аллилпропилизофталата (\$M\_n = 3500\$) [6]. Хорошее совпадение трех значений \$M\_n\$ подтверждает вывод об образовании линейного полимера ДАИФ на начальных стадиях полимеризации.

При полимеризации в массе форполимер, полученный до начала гелеобразования, имеет такое же полимодальное ММР [11]. Его гель-хроматограмма имеет те же пять максимумов с теми же ММ, отвечающими вершинам этих максимумов. В дальнейшем было установлено, что повышение температуры полимеризации до 100°C не приводит к изменению характера ММР.

Линейный форполимер при полимеризации ДАИФ в массе образуется до конверсии 1%, в бензоле — до 4%. Степень полимеризации линей-

ного форполимера, полученного в массе и в бензоле, примерно одинакова (\$P \sim 17\$). Конверсии гелеобразования значительно отличаются: в массе \$x\_r = 21.5\%\$, в бензоле — 37%. Увеличение температуры при полимеризации в массе до 100°C не изменило степень полимеризации линейного полимера и конверсию гелеобразования (\$x\_r = 22\%\$). Однако гелеобразование при 100°C наступает в 5 - 6 раз быстрее.

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, 3). Конверсия гелеобразования выросла до 28%. Характер кривых ММР заметно не изменился. Линейный полимер в начале полимеризации образуется до конверсии ~2%.

Замена бензола на \$\text{CCl}\_4\$ существенно изменила характер ММР форполимера. Из рис. 3 видно, что линейный полимер образуется до конверсии 20% (кривые 1 и 2). ММ линейного полимера понизилась до \$1.4 \times 10^3\$, степень полимеризации уменьшилась до 7. С увеличением конверсии на

Таблица 1. ММР форполимера при полимеризации ДАИФ в бензоле

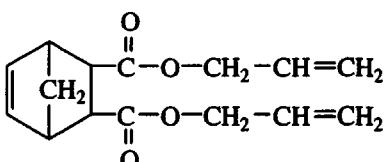
Образец, №	Время полимеризации, мин	Конверсия, %	\$M_n \times 10^{-3}\$	\$M_w \times 10^{-3}\$	\$M_w/M_n\$	\$b_n\$	\$b_w\$	\$b_n/P_n\$
1	10	2.2	2.3	5.7	2.4	0	0	0
2	110	22.5	4.3	19.0	4.4	0.87	2.38	0.05
3	210	35	5.5	80.0	14.4	1.39	13.0	0.06
4	240	37	6.8	143	21	1.96	24.1	0.07
5	280	41	6.6	587	89	1.87	102	0.07

гель-хроматограммах 4 и 5 последовательно появляются максимумы разветвленного форполимера с теми же удерживаемыми объемами, значит и ММ ( $22 \times 10^3$ ,  $98 \times 10^3$  и  $530 \times 10^3$ ), что и при полимеризации ДАИФ в бензоле и в масце. 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  $b_w$ , но их доля  $b_w/P_n$  в макромолекулах форполимера ДАИФ [12].

При полимеризации в  $\text{CCl}_4$  значительно увеличивается конверсия гелеобразования – она достигает 85%. Повышается и скорость полимеризации (рис. 2, кривые 5 и 7). Аналогичные результаты были получены в работе [8] при изучении полимеризации диаллилфталата в присутствии  $\text{CBr}_4$ .

При гель-хроматографическом анализе форполимеров использовали не только упомянутую выше (5 колонок), но и измененную комбинацию из большего числа стирогелевых колонок. Это позволяло улучшить качество разделения в высоко- или низкомолекулярной области хроматограмм, но не изменяло их полимодального характера. Также проводили фракционирование форполимера ДАИФ методом дробного осаждения и анализ полученных фракций методом ГПХ. Хроматограммы фракций представляли участки из одного-двух максимумов хроматограммы исходного широкого по ММР форполимера.

Диаллиловый эфир 3,6-эндометилен-1,2,3,6-тетрагидрофталевой кислоты (ДЭТ)



содержит две аллильные и одну норборненовую двойные связи. При полимеризации в растворе, содержащем 33% бензола, и при  $80^\circ\text{C}$  активны только аллильные связи. Норборненовая связь раскрывается в более жестких условиях ( $170^\circ\text{C}$ ).

Полимеризация ДЭТ при конверсиях от 0.5 до 10% приводит к образованию линейного полимера [13]. Хроматограммы имеют один максимум с  $M = 2400$  (рис. 4, кривые 1 и 2). Степень полимеризации этих линейных молекул близка к 8 - 10. При дальнейшем проведении полимеризации (рис. 4) последовательно появляются максимумы разветвленного полимера с  $M = 22 \times 10^3$  (кривые 3 и 4) и  $98 \times 10^3$  (кривая 5). При конверсии выше 50% происходит гелеобразование. Из рис. 4 видно, что максимумы разветвленного полимера на хроматограммах выходят с теми же удерживаемыми объемами, что и аналогичные максимумы для ФДАИФ.

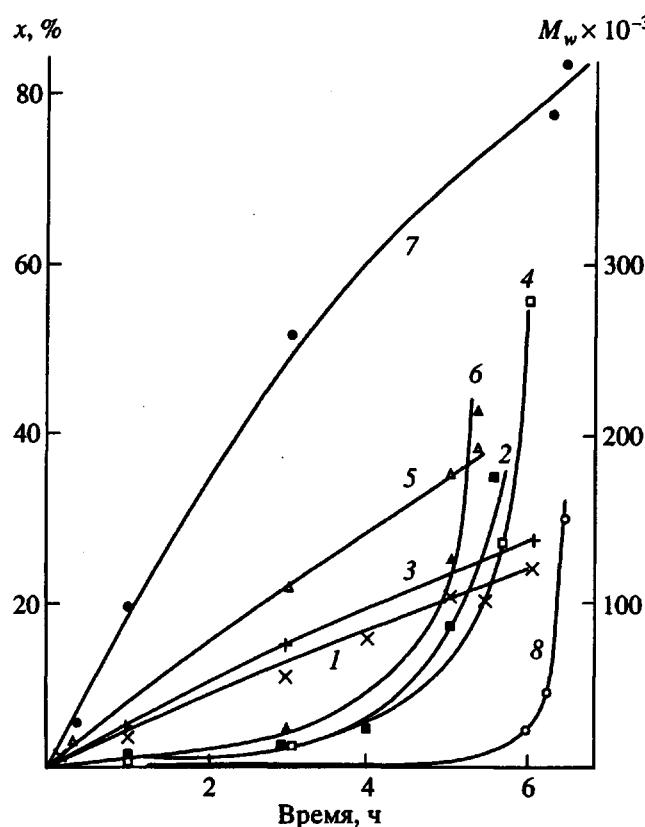
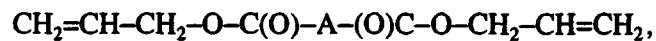


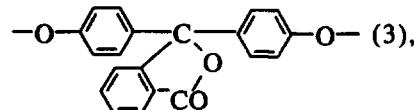
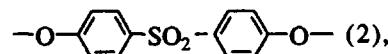
Рис. 2. Изменение конверсии  $x$  (1, 3, 5, 7) и  $M_w$  (2, 4, 6, 8) во времени при полимеризации ДАИФ в масце (1, 2) и с добавкой  $\text{CCl}_4$  (3, 4), а также в бензоле (5, 6) и  $\text{CCl}_4$  (7, 8).

Из разностных хроматограмм [13], полученных для различных интервалов конверсий, следует, что линейные молекулы ФДЭТ в основном образуются до конверсии 10%. Затем их доля значительно снижается и после формирования первого максимума, соответствующего разветвленным макромолекулам, они практически не образуются, так как все растущие радикалы успевают прореагировать с аллильными группами макромолекул, присутствующих в полимеризате, и образовать разветвленные цепи.

На рис. 5 изображены хроматограммы форполимеров диаллилкарбонатов общей формулы



где  $\text{A} = -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$  (1),



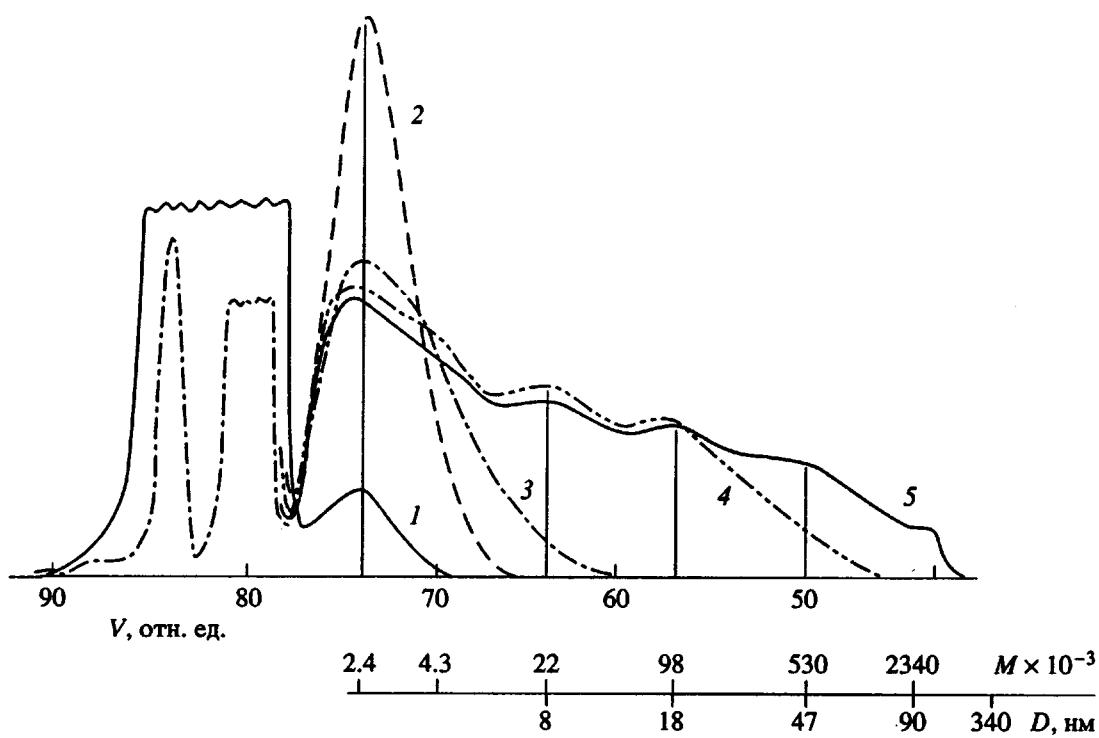


Рис. 3. Хроматограммы продукта полимеризации ДАИФ в  $\text{CCl}_4$  при конверсиях 0.5 (1), 19.4 (2), 52.5 (3), 79.1 (4) и 85.9% (5).

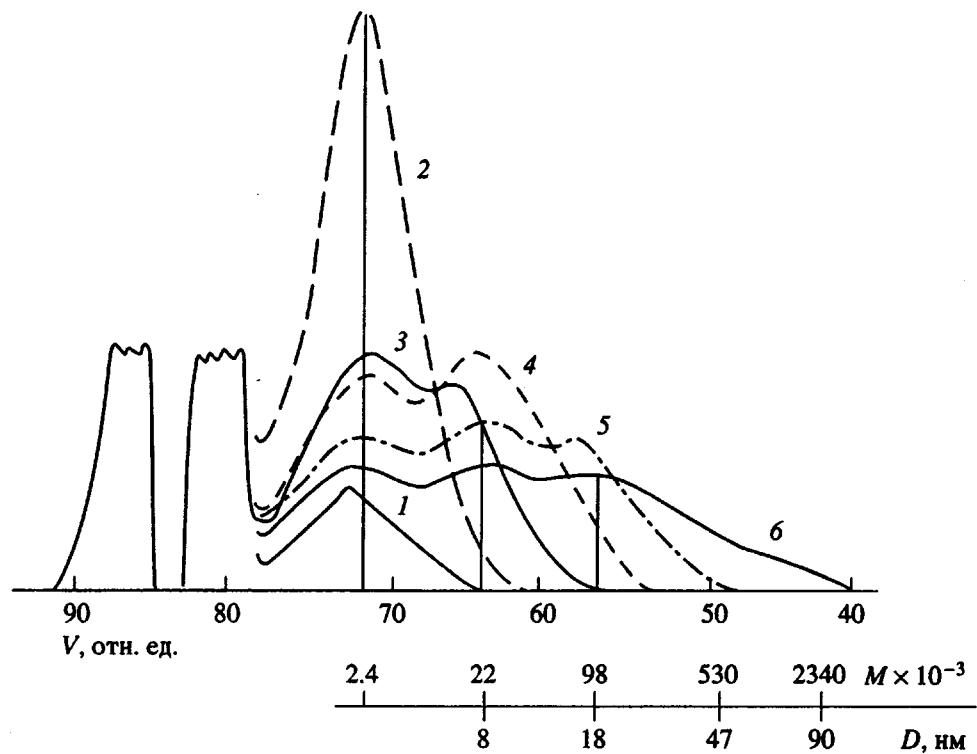


Рис. 4. Хроматограммы продукта полимеризации ДЭТ при конверсиях 0.5 (1), 11 (2), 24.7 (3), 34 (4), 46.6 (5) и 50% (6).

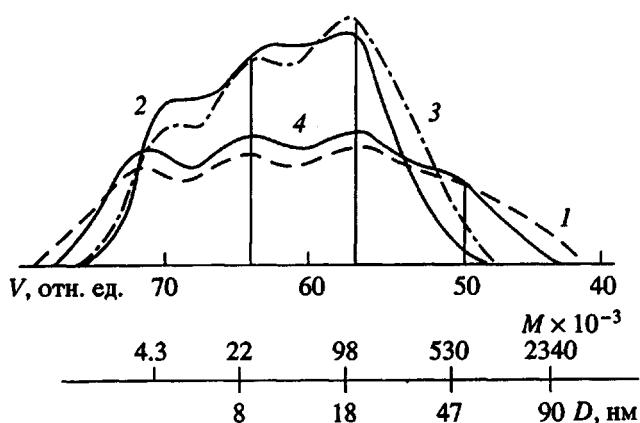
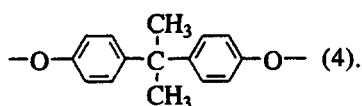


Рис. 5. Хроматограммы форполимеров диаллилкарбонатов. Номера хроматограмм соответствуют номерам мономеров в тексте.



Несмотря на различия в химическом строении мономерных звеньев, их хроматограммы 1 - 4 на рис. 5 имеют одинаковый характер и похожи на хроматограммы ФДАИФ (рис. 1, 3) и форполимера ДЭТ (рис. 4). Они различаются лишь по положению первого максимума, соответствующего линейным молекулам. Высокомолекулярные максимумы, отвечающие разветвленным

молекулам, имеют 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 бифункционального аллильного мономера. В то же время их истинные ММ различны и отличаются от рассчитанных по ПС-калибровке.

Сложный характер гель-хроматограмм и ММР форполимеров диаллильных соединений, вероятно, связан с тем, что линейные цепи, из которых формируются разветвленные макромолекулы, очень короткие. Для образования разветвленных молекул с  $M \sim 22 \times 10^3$  растущие радикалы за время роста кинетической цепи, состоящей из 7 - 25 элементарных актов, должны успеть прореагировать с линейными цепями, и не один раз. Это возможно лишь при достаточно большом содержании в реакционной смеси линейных молекул. Для получения разветвленных молекул с  $M \sim 98 \times 10^3$  растущие радикалы должны прореагировать несколько раз с макромолекулами с  $M \sim 22 \times 10^3$ , что также возможно при наличии последних в полимеризате в большом количестве. Аналогично макромолекулы с  $M \sim 5.3 \times 10^5$  и микрочастицы сшитого полимера (с кажущейся  $M \sim 2 \times 10^6$ ) могут образовываться лишь при наличии в полимеризате в предшествующий момент достаточного количества макромолекул меньшей ММ. Таким образом, в реакционной смеси образуется форполимер, гель-хроматограммы

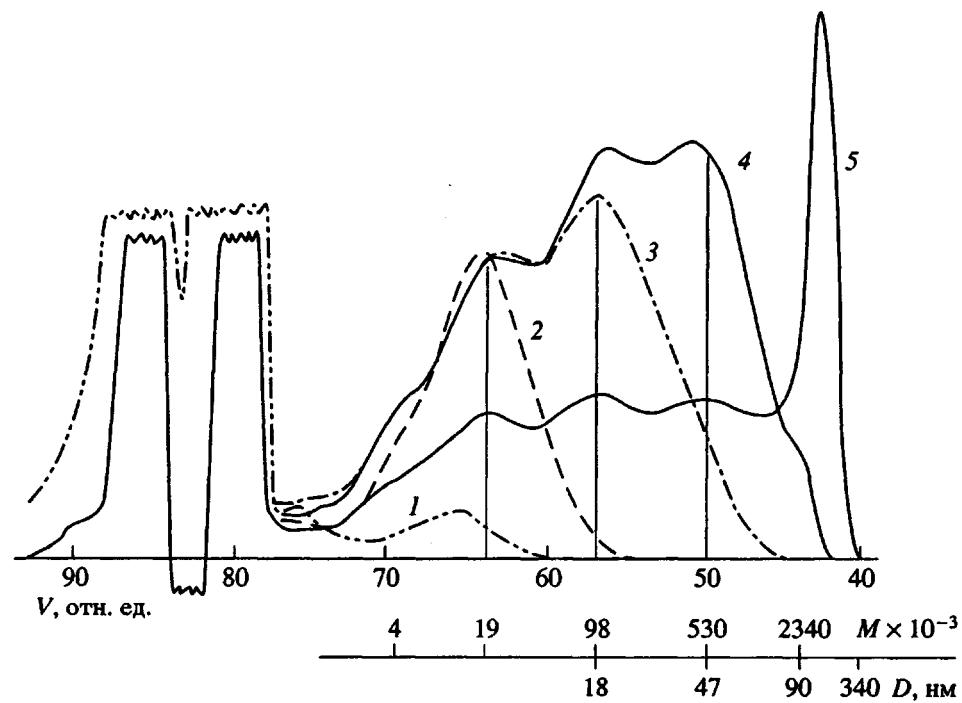
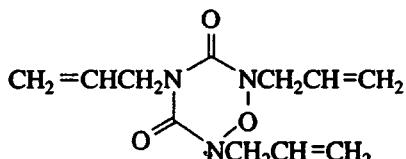


Рис. 6. Хроматограммы продукта полимеризации ТАИЦ при конверсиях 0.5 (1), 3.3 (2), 11 (3), 13.6 (4) и 16% (5).

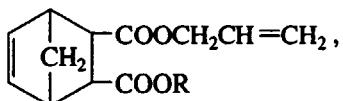
которого имеют до пяти максимумов. Труднее найти физическое обоснование существованию характерных размеров 8, 18 и 47 нм, воспроизвездящихся при радикальной полимеризации бифункциональных мономеров, независимо от природы мономеров.

При полимеризации ТАИЦ, мономера с тремя аллильными группами

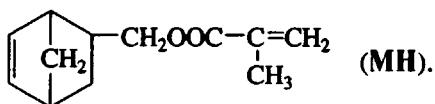


в растворе, содержащем 50% бензола, наблюдается такая же последовательность в формировании ММР [14], как и в процессе полимеризации диаллильных мономеров. Результаты ГПХ-анализа представлены на рис. 6. До конверсии 3.3% образуются линейные макромолекулы (кривые 1 и 3,  $M \sim 19 \times 10^3$ ), ММ и размеры которых выше линейных и близки к разветвленным молекулам (диаметр 8 нм) форполимеров диаллильных соединений. С увеличением конверсии последовательно появляются максимумы, соответствующие разветвленным макромолекулам с теми же диаметрами 18 (кривая 3) и 47 нм (кривая 4), наблюдавшимся при полимеризации диаллильных соединений. В начале гелеобразования, при конверсии 16%, появляется четвертый максимум с  $M = 2.3 \times 10^6$  (кривая 5). Форполимер в этом максимуме содержит сшитые микрочастицы диаметром 90 нм. Подобная полимодальность также наблюдалась на гель-хроматограммах, приведенных в работе [20] для полимеризации ТАИЦ в массе до гелеобразования, а также для полидиаллилфталата [8].

Рассмотрим особенности полимеризации полифункциональных мономеров, содержащих неаллильные двойные связи [13, 14]. Это аллил-2-(2-метил-1-оксо-2-пропенокси)этиловый эфир бицикло-2,2,1-гепт-5-ен-2-3-дикарбоновой кислоты (АМЭТ), аллил-2-(1-оксо-2-пропенокси)этиловый эфир бицикло-2,2,1-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (АЭТ), имеющих общую формулу



где  $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$  (АЭТ) и  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}=\text{CH}_2$  (АМЭТ), а также метакриловый эфир 2-оксиметилбицикло-2,2,1-гепт-5-ена



Два первых мономера содержат третью, а МН – вторую двойную связь (в цикле), которая раскрывается лишь в жестких условиях ( $\sim 170^\circ\text{C}$ ). Полимеризацию этих мономеров проводили в 1.15 M растворе в толуоле.

На рис. 7 приведены гель-хроматограммы реакционной массы, а в табл. 2 – конверсии, характеристики ММР и разветвленности форполимера, полученного в процессе полимеризации АМЭТ в присутствии 1% лаурилмеркаптана. Как и при полимеризации ди- и триаллильных соединений, вначале образуются линейные молекулы с  $M = 17 \times 10^3$  (хроматограмма 1 с одним максимумом). И до конверсии 24% преимущественно формируется линейный полимер. В последующем образуются разветвленные молекулы и на хроматограммах появляются максимумы соответствующие таким макромолекулам с размерами 18 (кривая 2) и 47 нм (кривая 3). При конверсии 65% раствор реакционной массы в ТГФ опалесцирует и на его хроматограмме появляется максимум с  $M > 2.3 \times 10^6$  (кривая 4). Поскольку при выходе этого максимума наблюдается рассеяние света в видимой области (хроматограмма 5 образца 4), в полимеризате содержатся микрочастицы сшитого полимера размером 200–300 нм, это указывает на начало гелеобразования.

При полимеризации МН, в котором в отличие от АМЭТ нет аллильной группы, в аналогичных условиях до конверсии 59% образуется только линейный полимер (рис. 7, кривая 6). Его ММ совпадает с ММ макромолекул первого максимума форполимера АМЭТ (кривые 1–4). Следовательно, на всех стадиях полимеризации АМЭТ в реакционной массе присутствует линейный полимер с  $M = 18 \times 10^3$ .

Полимеризация АМЭТ без лаурилмеркаптана и АЭТ, содержащего аллильную и акрилоилоксигруппу, также сопровождается образованием полимодальных ММР с четырьмя максимумами (рис. 8, хроматограммы 1 и 3). Они отличаются от кривых на рис. 7 лишь большей ММ линейного полимера –  $35 \times 10^3$  для АМЭТ и  $23 \times 10^3$  для АЭТ. Разветвленные макромолекулы в максимумах имеют те же размеры – 18 и 47 нм. Перед самим гелеобразованием (36% для АМЭТ и 38% для АЭТ) в полимеризате появляются микрочастицы, рассеивающие видимый свет.

При полимеризации АМЭТ и АЭТ образование макромолекул с  $M \geq 2.3 \times 10^6$  начинается прежде, чем отчетливо сформируется максимум, отвечающий разветвленным макромолекулам с  $M = 530 \times 10^3$ . В то же время при полимеризации ди- и триаллильных соединений наблюдается

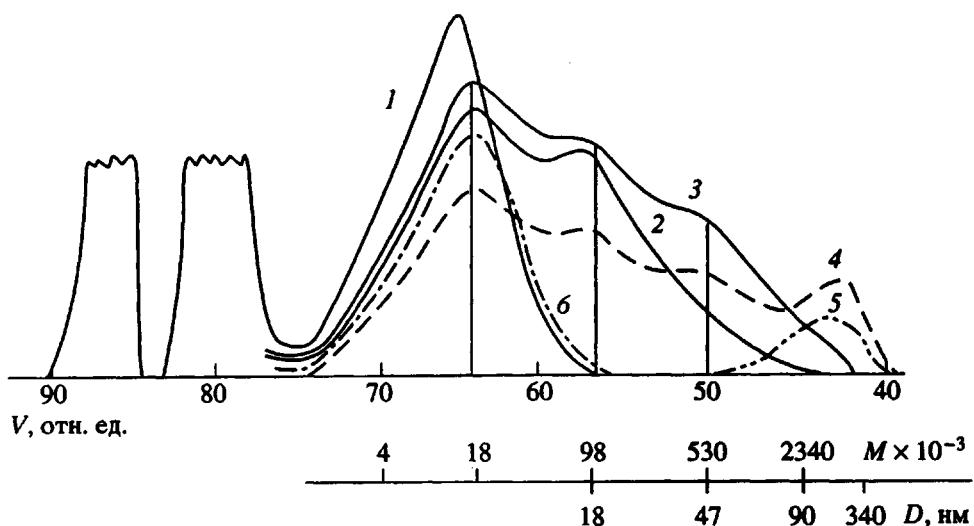


Рис. 7. Хроматограммы продуктов полимеризации АМЭТ (1 - 5) и МН (6) в толуоле в присутствии лаурилмеркаптана при различных конверсиях, полученные с помощью рефрактометра (1 - 4, 6) и фотометра (5) с  $\lambda = 546$  нм. Номера хроматограмм соответствуют номерам образцов в табл. 2.

более четкая последовательность появления во времени каждого последующего максимума.

Методом ИК-спектроскопии показано, что в образовавшихся макромолекулах форполимеров АМЭТ и АЭТ остаточные двойные связи состоят на 75% из аллильных и на 25% из (мет)акрилоилоксиэтильных. Как и следовало ожидать, в реакцию вовлекаются преимущественно более активные (мет)акрилоилоксиэтильные двойные связи. Однако и степень превращения аллильных связей оказалась довольно высокой, чего не ожидалось, судя по низкой конверсии (4 - 6%) и ММ ( $M_w \sim 1500$ ) форполимера ДЭТ, полученного в аналогичных условиях в присутствии ДАК [14].

Перейдем к рассмотрению полимеризации мономера, не содержащего аллильных двойных связей, – диметакрилата этиленгликоля. Известно, что полимеризация подобных соединений в массе и в концентрированных растворах при очень низких конверсиях (~1%) приводит к гелеобразованию. Чтобы получить растворимый полимер, полимеризацию проводили в толуоле (50%) в присутствии лаурилмеркаптана (1% от ДМЭГ) [12]. В течение 20 мин образование полимера не наблюдалось; процесс полимеризации завершался гелеобразованием через 30 - 40 мин. Из-за плохой воспроизводимости не удалось получить зависимость конверсии от времени. Но зависимость молекулярно-массовых характеристик и параметров разветвленности от конверсии воспроизводилась хорошо (табл. 3).

Из рис. 9 (кривая 1) видно, что при низкой конверсии (0.6%) хроматограмма имеет один максимум, который при увеличении количества лаурилмеркаптана до 3% смещается в область низких ММ. Этому пику соответствуют линейные молекулы полимера ДМЭГ с  $M = 25 \times 10^3$ . При конверсии 6.5% (кривая 2) появляется второй максимум, отвечающий разветвленным молекулам с  $M = 98 \times 10^3$  и диаметром 18 нм, наблюдавшимся при изучении рассмотренных выше полимеров. При конверсии 21.5% на хроматограмме 4 появился едва заметный максимум, относящийся к разветвленным молекулам с характерным

Таблица 2. ММР форполимеров АМЭТ и МН при полимеризации в толуоле с добавкой лаурилмеркаптана

Мономер	Образец, №	Время полимеризации, мин	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	$b_n$	$b_w$	$b_n/P_n$
АМЭТ	1	7	13	7.0	15	2.1	0	0	0
	2	60	48	13.4	96	7.2	0.91	5.4	0.023
	3	80	61	16.3	219	13.5	1.33	13.6	0.027
	4	105	65	19.9	517	26.0	1.84	33.5	0.031
МН	6	105	59	10.3	21	2.0	0	0	0
	7*	35	33	24	47	2.0	0	0	0

\* Получен без лаурилмеркаптана.

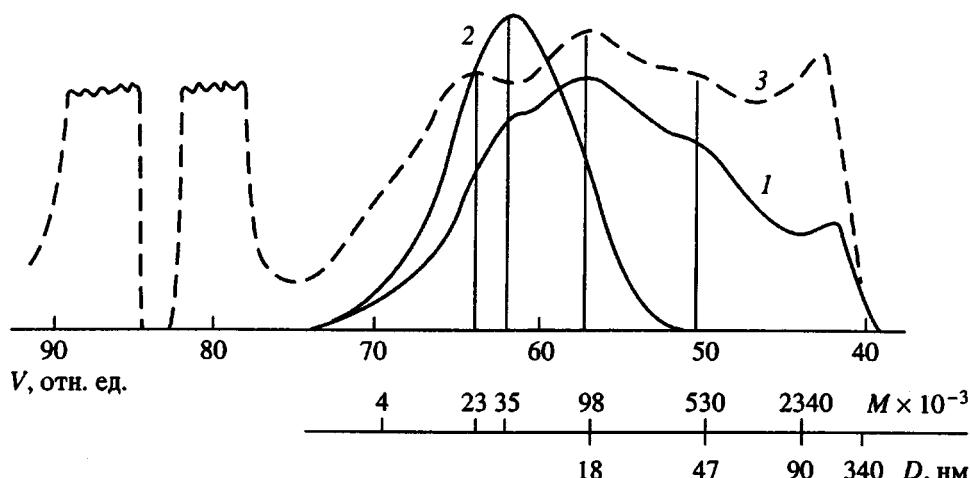


Рис. 8. Хроматограммы продуктов полимеризации АМЭТ (1), МН (2) и АЭТ (3) в толуоле при конверсиях 36, 35 и 38% соответственно.

диаметром 47 нм. Он появился после того, как в полимеризате сформировались молекулы больших ММ и размеров. В самом начале полимеризации ДМЭГ, а также АМЭТ и АЭТ без обрывателя происходит образование линейных молекул большего размера, чем в случае ди- и триаллильных соединений, а значит, наблюдается и более протяженный в высокомолекулярной области "хвост" таких молекул. Наличие заметного количества больших линейных молекул, вступающих в полимеризацию с растущими радикалами, быстрее приводит к образованию разветвленных макромолекул большой ММ и тем самым к размыванию и нарушению четкой последовательности в формировании максимумов по мере роста конверсии, наблюдавшейся для ди- и триаллильных соединений. Тем не менее и при полимеризации ДМЭГ образуются разветвленные макромолекулы преимущественно с размерами, близкими к характерным (18 и 47 нм).

При конверсии от 21.5 до 30% раствор реакционной массы в ТГФ опалесцирует и на хроматограммах (рис. 9, кривая 4) появляются очень высокомолекулярные максимумы, содержащие рассеивающие свет сшитые микрочастицы диаметром 300 - 400 нм [12]. Наличие сшитых микрочастиц указывает на начало гелеобразования, которое при полимеризации ДМЭГ растягивается в

широком интервале конверсий (21.5 - 30%). Образование микрочастиц размером порядка 100 нм и рост их при полимеризации диметакрилатов триэтиленгликоля и бис-триэтиленгликольфталата в массе и в растворе наблюдались в работе [21] методом спектра мутности.

В результате выполненных исследований [11 - 14] получены конверсии гелеобразования при полимеризации различных полифункциональных мономеров. Из теоретических рассмотрений [22, 23], проведенных без учета образования циклов и 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  $P_{w_n}$  линейного полимера. Для мономеров с двумя двойными связями

$$x_r = \frac{1}{P_{w_n} - 1}, \quad (3)$$

а при полимеризации соединений с тремя двойными связями из результатов работы [23] можно

Таблица 3. ММР форполимера ДМЭГ при полимеризации в толуоле

Образец, №	Конверсия мономера, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	$b_n$	$b_w$	$b_n/P_n$
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
4	21.5	67	2174	32.7	2.05	71.47	0.009

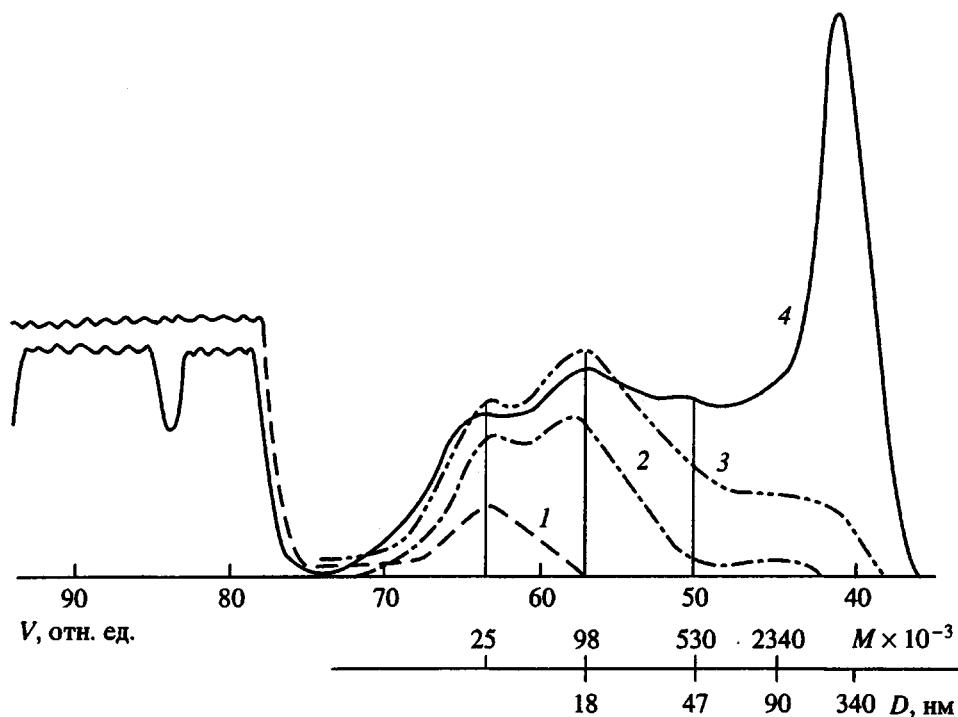


Рис. 9. Хроматограммы формполимеров ДМЭГ при конверсиях 0.6 (1); 6.5 (2); 13.7 (3) и 21.5% (4). Номера кривых соответствуют номерам образцов табл. 3.

получить выражение

$$x_r = \frac{1}{(P_{w_1} - 1) 2}. \quad (4)$$

Эти уравнения количественно плохо описывают реальные процессы полимеризации с гелеобразованием, так как не учитывают реакции циклизации, сдвигающие точку гелеобразования в сторону больших конверсий. Хотя ранее изучали циклизацию при полимеризации ДАИФ [24] и других аллильных [10] и неаллильных [25] мономеров, до сих пор не получено уравнений, достоверно связывающих конверсию гелеобразования со степенью полимеризации линейного полимера и параметрами, характеризующими циклизацию. Попытка учесть циклизацию внутри мономерного звена [26] привела к чрезмерно завышенному содержанию циклов при описании результатов [11] изменения  $M_n$  и  $M_w$  ФДАИФ до гелеобразования.

В табл. 4 приведены значения конверсий  $x_r$  и весовых концентраций формполимера  $c_r$  в точке гелеобразования, а также степени полимеризации  $P_{nc}$ ,  $P_{ist}$  линейного полимера, полученные по положению соответствующих максимумов на гель-хроматограммах, для полимеризации различных полифункциональных мономеров. Здесь  $c_r$  и  $x_r$  связаны соотношением  $c_r = \frac{x_r}{1+d}$ , где  $d$  – отношение веса растворителя к весу мономера в начальный момент полимеризации.

В табл. 1 - 3 приведены средние ММ и параметры разветвленности формполимеров, полученные из ГПХ по ПС-калибровке, что, конечно, не очень верно. Ниже представлены отношения  $M_n$ , определенных методами мембранный и парофазной осмометрии (О) и ГПХ по ПС-калибровке, для отдельных образцов различных формполимеров [12, 27].

Формполимер ДАИФ АМЭТ АЭТ ДМЭГ ТАИЦ

$\frac{M_n(O)}{M_n(\text{ГПХ})}$	1.5	4.0	3.7	2	3.4 - 6

(Величина 3.4 получена для низкомолекулярного образца с конверсией 5%, 6 – для высокомолекулярного с конверсией 14%).

С помощью этих отношений из степеней полимеризации линейного полимера  $P_{nc}$ , полученных из гель-хроматограмм по ПС-калибровке, оценены более достоверные значения степеней полимеризации линейных молекул  $P_{ist} = P_{nc} \frac{M_n(O)}{M_n(\text{ГПХ})}$ .

Представленные в табл. 4 молекулы поделены на две группы: соединения, содержащие две или три одинаковые двойные связи (образцы 1 - 6) и две различные (образцы 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 (3) и (4) уменьшение

**Таблица 4.** Изменение конверсии и весовой доли форполимера в точке гелеобразования в зависимости от степени полимеризации линейного полимера

Образец, №	Мономер	Растворитель	<i>d</i>	<i>P<sub>nc</sub></i>	<i>P<sub>ист</sub></i>	<i>x<sub>л</sub>, %</i>	<i>c<sub>л</sub>, %</i>	<i>x<sub>г</sub>, %</i>	<i>c<sub>г</sub>, %</i>	<i>b<sub>n</sub>/P<sub>ист</sub></i>
1	ДАИФ	CCl <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	ДАИФ	—	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

*x<sub>г</sub>* с ростом *P<sub>ист</sub>* наблюдается лишь для аллильных производных.

Мономеры АМЭТ и АЭТ (образцы 7 - 9) содержат аллильную и (мет)акрилоилоксиэтильную группы, отличающиеся по активности. Полимеризация близкого им по строению ДЭТ с двумя аллильными группами в 1.15 М растворе в толуоле в присутствии ДАК приводит к образованию, как уже отмечено, линейного полимера с очень низкой конверсией и ММ (в табл. 4 представлены результаты полимеризации ДЭТ в других условиях). В то же время мономер МН, содержащий одну метакрилатную группу, в этих же условиях образует линейный полимер с высокой конверсией и ММ (табл. 2). 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<sub>г</sub>* с возрастанием *P<sub>ист</sub>*.

Из результатов изучения ММР на начальных стадиях полимеризации мономеров [11 - 14], из анализа формы гель-хроматограмм были оценены конверсии *x<sub>л</sub>*, ниже которых образуется преимущественно линейный полимер (табл. 4). Аналогично величине *c<sub>л</sub>* была рассчитана весовая доля линейного полимера в реакционной массе *c<sub>л</sub>* до начала интенсивного образования разветвленного полимера. Из табл. 4 видно, что для обеих групп мономеров с увеличением степени полимеризации линейного полимера наблюдается понижение *x<sub>л</sub>* и *c<sub>л</sub>* (за исключением ТАИЦ). Несмотря на большие значения *P<sub>ист</sub>* при полимеризации АМЭТ и АЭТ, наблюдаются относительно высокие конверсии и концентрации линейного полимера, образующегося в начале полимеризации. Это подтверждает предположение о сравнительно низкой вероятности ветвления при полимеризации мономеров с аллильной и (мет)акрилоилоксиэтильной группами.

По результатам табл. 4 форполимеры АМЭТ, АЭТ, а также ДМЭГ и ТАИЦ, полученные перед гелеобразованием в указанных условиях, характеризуются 3 - 8 узлами ветвления на 1000 мономерных звеньев, тогда как в случае диаллильных соединений 2 - 8 узлов ветвления приходятся на 100 звеньев. Значения *b<sub>n</sub>/P<sub>ист</sub>* для полимеризации ДАИФ в массе близки полученным в работах [24, 28] путем омыления форполимера до полиаллилового спирта.

Из приведенных выше результатов следует, что при радикальной полимеризации полифункциональных мономеров наблюдается сложный характер формирования ММР. В начале полимеризации образуются линейные молекулы. Длина линейных макромолекул и длина кинетической цепи роста радикалов зависят от природы мономеров и условий полимеризации. С увеличением конверсии макромолекулы разветвляются и расрут. Образующийся форполимер имеет широкое ММР, гель-хроматограммы приобретают полимодальный характер и в начале гелеобразования могут иметь до пяти максимумов, относящихся к линейным, разветвленным молекулам и к сшитым микрочастицам. Размеры разветвленных макромолекул, соответствующих максимумам на гель-хроматограммах, не зависят от природы мономера и условий полимеризации, т.е. они являются характерными. Характерные диаметры этих молекул близки к 8, 18 и 47 нм. При полимеризации любых полифункциональных мономеров образуются разветвленные макромолекулы преимущественно с размерами, близкими к характерным. В начале гелеобразования образуются сшитые микрочастицы диаметром 100 - 300 нм. В последующем происходит гелеобразование.

Вероятность ветвления пропорциональна молекулярной массе и концентрации молекул при любом типе полимеризации: (ко)полимеризации мономеров с несколькими двойными связями, разветвленной полимеризации с передачей цепи на полимер, поликонденсации или каталитичес-

кой полимеризации полифункциональных соединений (с числом функциональных групп  $\geq 3$ ). Поэтому выявленные закономерности формирования ММР для полимеризации мономеров с несколькими двойными связями, казалось, могли бы наблюдаваться и для других случаев разветвленной полимеризации. И действительно, при разветвленной вследствие передачи цепи на полимер полимеризации бутилакрилата [29], при старении олиготримера гексаметилендиизоцианата, полученного методом каталитической поликлоатермизации и содержащего более трех активных групп NCO [30], образуются полимеры с широким ММР. Их гель-хроматограммы перед гелеобразованием имеют достаточно сложный характер, не противоречащий закономерностям, наблюдаемым при радикальной полимеризации полифункциональных мономеров. Линейный ПВХ, образующийся при  $63^{\circ}\text{C}$  в присутствии малых добавок полифункциональных мономеров [31], имеет высокую ММ и размеры (18 нм). Высокомолекулярная часть хроматограммы такого ПВХ имеет лишь намек на плечо, соответствующее разветвленным макромолекулам диаметром 47 нм, что также не противоречит изложенным выше представлениям.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М., 1983. С. 47.
- Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М., 1979.
- Laible R.C. // Chem. News. 1958. V. 58. № 5. P. 807.
- Володина В.И., Тарасов А.И., Спасский С.С. // Успехи химии. 1970. Т. 39. № 2. С. 276.
- Simpson W., Holt T., Zetie R.J. // J. Polym. Sci. 1953. V. 10. P. 489.
- Киреева С.М., Павлова О.В., Берлин А.А., Сивергин Ю.М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 8. С. 1791.
- Simpson W., Holt T. // J. Polym. Sci. 1955. V. 18. P. 335.
- Matsumoto A., Nakane T., Oiwa M. // J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. № 3. С. 1105.
- Matsumoto A., Yokoyama S., Khono T., Oiwa M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1977. V. 15. № 1. P. 127.
- Holt T., Simpson W. // Proc. Roy. Soc. (London) A. 1956. V. 238. P. 154.
- 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.
- Колегов В.И., Храмушина М.И., Юдина И.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 11. С. 9.
- Колегов В.И., Храмушина М.И., Этлис В.С., Лысова М.А., Котлярский И.В., Кронман Р.В., Буловатова А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1516.
- Колегов В.И., Храмушина М.И., Юдина И.Н., Маринин В.Г., Этлис В.С., Нозрина Ф.Д. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 9. С. 1889.
- Колегов В.И., Потапов В.Н., Кочеряев Б.Н., Варавина Е.И. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 5. С. 391.
- Колегов В.И., Харитонова Н.Е., Вишневская И.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 842.
- Pataf F., Potchinkow J.A. // Makromolek. Chem. 1957. B. 23. S. 54.
- Bartlett P.D., Altshull R. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 67. P. 812.
- Imai I., Matsumoto A., Oiwa M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1978. V. 16. № 6. P. 1241.
- Matsumoto A., Hirojouki I., Matsumoto T., Oiwa M., Kimura T., Saito H. // J. Macromolec. Sci., Chem. 1989. V. 26. № 9. P. 1279.
- Роцупкин В.П., Озерковский Б.В., Калмыков Ю.Б., Королев Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 699.
- Gordon M. // Proc. Roy. Soc. A. 1962. V. 206. P. 240.
- Durand D., Brunneau C.-M. // Eur. Polym. Sci. 1985. V. 21. № 6. P. 527.
- Konstanski Z., Krolkowski W. // Polymer. 1986. V. 27. № 3. P. 403.
- Аскarov М.А., Раширова С.Ш., Джалилов А.Т., Трубицкая С.Н. Регулирование процесса радикальной полимеризации. Ташкент: Фан, 1975. С. 151.
- Курский Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 9. С. 653.
- Колегов В.И., Когтева М.А., Потапов В.Н., Кочеряев Б.Н., Холоденко Г.Э. // Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров: Межвуз. сб. Горький: Изд-во Горьк. гос. ун-та, 1987. С. 44.
- Павлова О.В., Киреева С.М., Романцова И.И., Сивергин Ю.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1256.
- Колегов В.И., Харитонова Н.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 12. С. 14.
- Колегов В.И., Водопьянов В.Г., Лешин В.В., Юдина И.Н., Маринин В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 12. С. 20.
- Колегов В.И., Лысова М.А., Пессина А.Я., Потапов В.Н., Маринин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2260.

# Regularities of Formation of Molecular Mass Distribution in Branched Radical Polymerization of Multifunctional Monomers

V. I. Kolegov

*Kargin Research Institute of Polymer Chemistry and Technology,  
Dzerzhinsk, Nizhegorodskaya oblast', 606006 Russia*

**Abstract** – Regularities of formation of molecular mass distribution in radical branched polymerization up to gelation of multifunctional monomers containing two or three allyl groups, two methacrylate groups, and several double bonds of different nature were studied. In the early stages polymerization yields linear molecules, whose length and the length of the kinetic chain depend on the nature of monomers and conditions of polymerization. In spite of difference in the chemical structure of the monomers, molecular mass distributions of the polymers prepared prior to the gel point show similar multimodal character. The dimensions of the branched molecules corresponding to the maxima on gel permeation chromatograms are characteristic of these macromolecules (8, 18, and 47 nm) independent of the conditions of polymerization and nature of the multifunctional monomer. Average molecular masses and parameters of branching of the polymers were determined. The conversions of gelation and the conversions, below which the linear polymers are predominantly formed, were estimated, and their relationship with the degree of polymerization of the linear polymer was analyzed.