

Т. Э. ЛИПАТОВА, Г. С. ШАПОВАЛ, Н. П. БАЗИЛЕВСКАЯ,
Е. С. ШЕВЧУК, Т. И. НОВИКОВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ТРЕХМЕРНОЙ АНИОННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТА**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 3 IV 1972)

Как известно (1), процесс образования «живущих» полимеров по анионному механизму является равновесным. В замкнутой системе «живущий» полимер сосуществует с непрореагировавшим катализатором и мономером благодаря деполимеризации, идущей одновременно с ростом цепи. Если система равновесна, то, естественно, возникает вопрос, можно ли «оживить» «мертвый» полимер, вводя его в контакт с катализатором в тех же условиях, в которых из соответствующего мономера образуется «живущий» полимер. Такая постановка вопроса в литературе не обсуждалась.

Исследование в этом направлении проведено нами на примере «оживления» «мертвого» (блокированного ме-

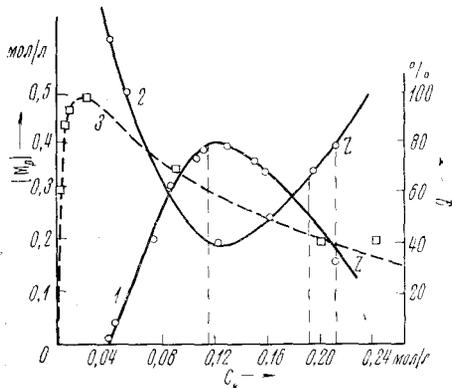


Рис. 1

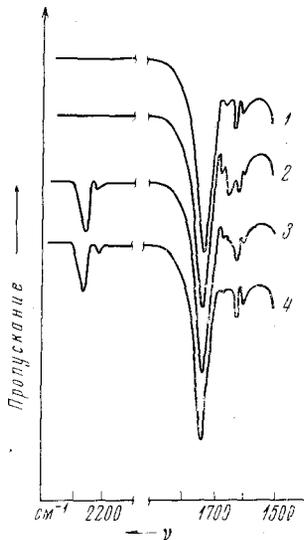


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода полимера из ОЭА (1), равновесной концентрации ОЭА (2) и выхода полистирола (3) от концентрации Na-нафталина

Рис. 2. И.-к. спектры. 1 — сетчатый полимер из ОЭА; 2 — сетчатый полимер после повторного взаимодействия с катализатором («оживления»); 3 — сетчатый полимер после «оживления» и взаимодействия с АН; 4 — растворимая часть «оживленного» полимера после взаимодействия с АН

танолом, экстрагированного ацетоном, сухого) сетчатого полимера из олигоэфиракрилата (ОЭА) α, ω -метакрил-бис-(триэтиленгликоль)-фталата. Получение «живущих» полимеров из этого олигомера описано нами ранее (2-4).

О равновесии в замкнутой системе катализатор — ОЭА — «живущий» полимер можно судить по зависимости выхода полимера Q от концентрации катализатора C_k . Как видно из рис. 1, 1, при $C_k > 0,12$ мол/л происходит снижение Q и увеличение равновесной концентрации ОЭА $[M_p]$. Это,

по-видимому, связано со сдвигом влево равновесия реакции (1) вплоть до исходного ОЭА



Идентичная картина наблюдается для выхода полистирола от C_k (рис. 1, 3). В пользу этого положения говорит практически полная независимость выхода Q полимера из ОЭА от порядка смещения ОЭА и катализатора и от добавления одного и того же количества катализатора в два приема. Точка z на кривой 1 получена как при $C_k \approx 0,2$ мол/л, так и при добавлении катализатора к системе с $C_k \approx 0,12$ до $C_k = 0,2$ мол/л. Таким образом, мы показали возможность сдвигать равновесие в системе с «живущими» полимерами меняя C_k при $[M] = \text{const}$, т. е. практически меняя соотношение $[\text{ОЭА}] / C_k$ (2).

Мы попытались достигнуть равновесия в системе идя от «убитого» сетчатого полимера ОЭА, набухшего в тетрагидрофуране, при его контакте с Na-нафталином. При этом полимер окрашивается в красный цвет. После 24 час. (время, достаточное для установления равновесия ОЭА — растворимый полимер — сетчатый полимер — катализатор) вес сетчатого полимера уменьшается, в системе появляется растворимый полимер и олигомер. Последний определен методом полярографии по появлению волны ОЭА. При этом соотношение концентрации компонентов равновесной системы такое же, как и для системы, полученной из ОЭА и катализатора при соответствующем соотношении $[\text{ОЭА}]^* / C_k$.

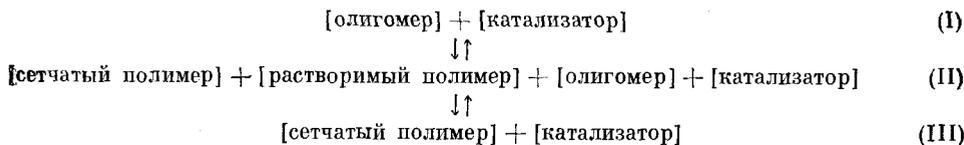
При «оживлении» сетчатого полимера наблюдается увеличение степени его ненасыщенности, что видно по увеличению интенсивности полосы поглощения C—C-связи в области 1640 см^{-1} (рис. 2, 2) по сравнению с исходным полимером (1).

Аналогичное явление наблюдается при электрохимическом восстановлении набухшего в диметилформамиде «мертвого» полимера: его окрашивание и деполимеризация.

Доказательством того, что «оживленный» двумя способами (при контакте с катализатором и при электрохимическом восстановлении) полимер является «живущим», был тот факт, что добавление в равновесную систему мономеров — метилметакрилата или акрилонитрила (АН) — вызывает изменение окраски и увеличение выхода полимера. Кроме того, в и.-к. спектрах «оживленного» сетчатого полимера ОЭА после контакта с АН появляется полоса колебаний тройной связи $\text{C}\equiv\text{N}$ в области 2260 см^{-1} (рис. 2, 3) (5). То же наблюдается для растворимой части «оживленного» ОЭА после контакта с АН (рис. 2, 4).

Изложенный экспериментальный материал убедительно доказывает, что равновесие в процессе анионной полимеризации при постоянной температуре определяется соотношением концентраций катализатор — мономер (олигомер). Температура не является единственным фактором, определяющим равновесие в системе (4, 6).

Равновесное состояние (II) в системе может быть достигнуто при взаимодействии катализатора как с исходным олигомером (I), так и с «мертвым» сетчатым полимером (III)



Для линейного полимера из схемы исключается сетчатый полимер.

* Концентрацию олигомера (мономера), отвечающую определенному количеству полимера, рассчитывали исходя из молекулярного веса олигомера (мономера).

Таким образом, мы обнаружили возможность «оживления» «мертвого» полимера, предыстория которого (по какому механизму он получен) не имеет существенного значения, — единственным условием является способность его мономера к анионной полимеризации.

Институт химии высокомолекулярных соединений
Академии наук УССР
Киев

Поступило
29 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Шварц, Анионная полимеризация, М., 1971, стр. 109. ² Т. Э. Липатова, Г. С. Шаповал и др., Высокомолек. соед., 11, 10, 2280 (1969). ³ Т. Е. Lipatova, G. S. Sharoval et al., J. Macromolek. Sci.-Chem., A5(2), 345 (1971). ⁴ Т. Э. Липатова, Г. С. Шаповал, Е. С. Шевчук, Высокомолек. соед., 13, 11, 2447 (1971). ⁵ Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ, под ред. В. М. Чулановского, Л., 1969, стр. 105. ⁶ S. Bywater, D. J. Worsfold, J. Polym. Sci., 58, 571 (1962).