

УДК 542.952.64+547.458.82+541.135

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Т. Э. ЛИПАТОВА, Г. С. ШАПОВАЛ, А. Е. НЕСТЕРОВ, Н. П. БАЗИЛЕВСКАЯ

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ ИЗ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ ПО АНИОННОМУ МЕХАНИЗМУ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 14 IX 1971)

Работа посвящена рассмотрению закономерностей процесса анионной полимеризации олигоэфиракрилатов (ОЭА), установленных нами на стадии роста цепи и формирования сетчатого полимера. Ранее при исследовании анионной полимеризации ОЭА ⁽¹⁾ были получены кривые зависимости выхода полимера (P) от концентрации катализатора (C_k). Они не выходят из начала координат, имеют прямолинейный участок и достигают насыщения при выходе 15—18%. Дальнейшие наши исследования ^(2, 3) показали, что при взаимодействии ОЭА с Na-нафталином происходит быстрое равновесное распределение электронов между функциональными группами ОЭА



где M — ОЭА, I^- — катализатор, $n = 1, 2, 3$ — число электронов, которое может присоединить молекула ОЭА. Далее устанавливается равновесие между растворимым и сетчатым полимером и непрореагировавшим катализатором. При этом распределение электронов между функциональными группами всех макромолекул (удельный заряд макромолекул $e_{уд}$) остается равновесным. Оба типа равновесия при постоянной температуре определяются соотношением концентраций M/C_k .

Наши опыты по изучению зависимости выхода полимера из МГФ-9 от концентрации Na-нафталена при 25°С в широком диапазоне C_k позволили получить кривую зависимости $P = f(C_k)$ вплоть до соизмеримых M и C_k (рис. 1). Участок Oa определяет количество катализатора, необходимое для заряжения молекул ОЭА (восстановление фталатных колец, обладающих большим сродством к электрону, чем метилметакрилатные группировки, и не принимающих непосредственного участия в полимеризации ⁽²⁾). В точке a C_k является «пороговой» ⁽¹⁾ (C_n), начиная с которой происходит образование полимера. Зависимость $P = f(C_k)$ на участке ab может быть представлена прямой $P = k^*(C_k - C_n)$ (где P — выход полимера в мол/л прореагировавшего ОЭА), наклон которой k^* характеризует эффективность катализатора. На этом участке $k^* = P/(C_k - C_n) = \text{const}$. Если бы величина k^* не зависела от M/C_k , то $P = f(C_k)$ представляла бы прямую, в точке c которой при определенной C_k $P = 100\%$. Однако в число параметров, определяющих k^* , входит константа равновесия K_p реакции (1). Равновесие при $M/C_k > 5$ полностью сдвинуто вправо ($K_p \simeq K \simeq \text{const}$), при $M/C_k < 5$ начинает играть роль обратная реакция, и значение K_p падает до 0,3 при $M/C_k = 3,4$ и до 0,15 при $M/C_k = 2,6$. Естественно, уменьшение K_p приводит к уменьшению k^* .

Дальнейшее падение k^* происходит не только из-за уменьшения K_p , но и в результате накопления низкомолекулярных заряженных частиц, кулоновское отталкивание которых препятствует полимеризации. Все это приводит нас к насыщению и появлению ниспадающей ветви gd на кривой $P = f(C_k)$ (рис. 1), значительный наклон которой связан с возмож-

ностью потерь низкомолекулярных продуктов полимеризации МГФ-9. Кривая $P = f(C_k)$ аналогичного вида, но выходящая из начала координат (отсутствует «пороговая» концентрация катализатора), получена нами при анионной полимеризации стирола. Это говорит о том, что снижение P при больших C_k характерно и для анионной полимеризации мономеров.

В процессе анионной полимеризации ОЭА сосуществуют растворимый и сетчатый полимер. Мы исследовали зависимость выхода растворимого (P_r) и сетчатого (P_c) полимера, а также молекулярного веса (M) рас-

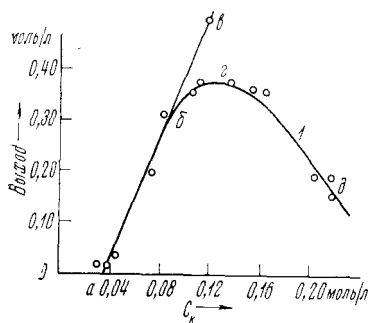


Рис. 1. Зависимость выхода полимера из ОЭА от концентрации катализатора

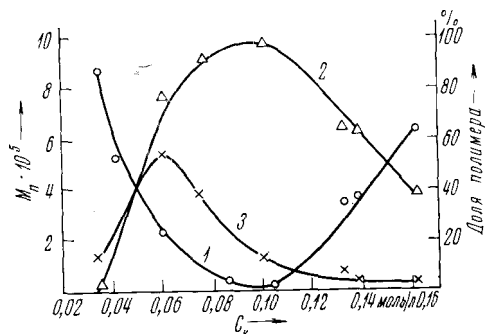


Рис. 2. Зависимость выхода растворимого полимера (1), сетчатого полимера (2) и молекулярного веса растворимого полимера (3) от концентрации катализатора

творимой части от C_k . Из рис. 2 видно, что $P_r = f(C_k)$ имеет минимум, соответствующий максимуму зависимости $P_c = f(C_k)$. Зависимость $M = f(C_k)$ также имеет экстремальный характер с максимумом при $C_k = 0,06$ мол/л.

Используя эти экспериментальные данные, а также представления о характере процесса, изложенные выше, можно предположить следующий механизм реакции анионной полимеризации ОЭА. Начиная с $C_k > C_n$, в системе образуются разветвленные макромолекулы, из которых при достижении определенного критического молекулярного веса ($M_{кр}$) может формироваться сетка. О разветвленности макромолекул можно судить по определенной нами величине, а в уравнении $[\eta] = kM^a$ (⁴), равной 0,39.

Поскольку при увеличении C_k растет $e_{уд}$ макромолекул, для образования сетки необходимо достижение более высокого $M_{кр}$. Об этом можно судить по величине макромолекул, не входящих в сетку (рис. 2, 3).

Тот факт, что с ростом C_k увеличивается доля сетчатого полимера, может свидетельствовать о том, что в этом случае происходит также увеличение концентрации макромолекул, достигших $M_{кр}$. При значительном увеличении концентрации растущих макромолекул (максимум на кривой $P_c = f(C_k)$) в состав сетки могут входить макромолекулы с меньшим M . Это подтверждает уменьшение количества золь-фракции в области больших C_k .

Если при малых C_k $e_{уд}$ макромолекул растет симбатно концентрации заряженных частиц, то при значительном увеличении C_k $e_{уд}$ стремится к предельному значению и отстает от роста концентрации заряженных частиц. Кулоновское отталкивание последних приводит к уменьшению M и увеличению доли растворимого полимера, а также уменьшению вероятности образования сетки. Следует отметить, что на восходящей ветви кривой $M = f(C_k)$ молекулярновесовое распределение растворимого полимера достаточно узкое ($M_w/M_n = 1,2-1,5$), что характерно для анионной полимеризации, приводящей к образованию «живущих» полимеров (⁵). В области же больших C_k резко повышается концентрация низкомолекулярных фракций, что приводит к уширению м.в.р.

Таким образом, особенности анионной полимеризации ОЭА и подобных полифункциональных соединений следующие: 1) процесс равновесный как на стадии распределения электронов между функциональными группами олигомера, так и на стадии образования полимера, что проявляется в существовании растворимого и сетчатого продукта; 2) формирование сетчатого полимера происходит из разветвленных макромолекул, несущих одноименные заряды. В отличие от формирования сетки из олигомеров при радикальной полимеризации и поликонденсации ⁽⁶⁾ отсутствует стадия образования микрогеля.

Институт химии высокомолекулярных соединений
Академии наук УССР
Киев

Поступило
7 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. Э. Липатова, В. М. Сидерко, ДАН, **178**, 856 (1968). ² Т. Э. Липатова, Г. С. Шаповал и др., Высокомолек. соед., **A11**, 2280 (1969). ³ T. E. Lipatova, G. S. Sharoval et al., J. Macromol. Sci. Chem., A-5(2), 345 (1971). ⁴ В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 139. ⁵ М. Шварц, Химия и технология полимеров, № 3, 39 (1965). ⁶ А. Е. Нестеров, Т. Э. Липатова и др., Высокомолек. соед., **B13**, 430 (1971).