

УДК

**ОБ ОТСУТСТВИИ ГЕЛЬ-ЭФФЕКТА В РАДИКАЛЬНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КЕТЕНАЦЕТАЛЕЙ С РАСКРЫТИЕМ ЦИКЛА**

© 2023 г. М. Ю. Заремский, Э. Э. Алиев, Е. В. Пуханова,

Н. С. Гулюкина, М. О. Зайцев

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.

Химический факультет

119992 Москва, Ленинские горы

**e-mail: zaremski@mail.ru*

Поступила в редакцию 23.10.2023 г.

После доработки 10.11.2023 г.

Принята в печать 24.11.2023 г.

Описан новый кинетический тип подавления гель-эффекта в радикальной полимеризации. Полимеризация с раскрытием цикла кетенацеталей характеризуется не автоускорением по ходу реакции, а автоторможением и завышенным порядком скорости по концентрации мономера. Данное обстоятельство вызвано низкой активностью кетенацеталей, в результате чего лимитирующей стадией в реакции инициирования явилось присоединение первичных радикалов к мономеру. Это должно приводить, во-первых, к обрыву радикалов роста на первичных радикалах, а во-вторых, к завышенному порядку по концентрации мономера и соответственно к падению скорости полимеризации по мере его расхода.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что радикальная полимеризация виниловых мономеров характеризуется автоускорением (гель-эффектом) на средних и глубоких, а иногда даже на начальных, степенях превращения мономера [1]. Это связано с тем, что по мере накопления полимера в ходе полимеризации образуется физическая сетка зацеплений макромолекул, приводящая к резкому ограничению подвижности макрорадикалов и, как следствие, быстрому падению скорости их квадратичного обрыва¹. На скорость же инициирования и роста цепи формирование указанной сетки значительного влияния не оказывает. Таким образом, после образования сетки зацеплений общая скорость полимеризации быстро возрастает.

Существуют и исключения из этого правила. Так, гель-эффект отсутствует в псевдоживой радикальной полимеризации [2], протекающей по механизмам обратимого ингибирования, переноса атома и обратимой передачи цепи. Причина кроется в замене квадратичного обрыва радикалов роста на их мономолекулярный обрыв на специальных добавках (нитроксилах, галогенидах металлов) или на передачу цепи на RAFT-агенты. Хотя сетка зацеплений макромолекул в этих системах присутствует, на скорость мономолекулярного обрыва или передачи цепи она влияет слабо.

¹Если радикальная полимеризация происходит в разбавленных растворах, то скорость роста цепи мала, и степени полимеризации недостаточно для того, чтобы сформировать устойчивую пространственную сетку зацеплений макромолекул.

В перечисленных случаях скорость полимеризации по ходу реакции падает по экспоненциальному закону согласно расходу мономера, а приведенная скорость, отнесенная к текущей концентрации мономера, соответственно, остается постоянной.

В настоящей работе была установлена принципиально иная причина вырождения гель-эффекта в радикальной полимеризации. Полимеризация с раскрытием цикла кетенацеталей характеризуется автоторможением. Вызвано это очень низкой активностью мономеров, в результате чего лимитирующей стадией в реакции инициирования стало присоединение первичных радикалов к мономеру. С одной стороны, данное обстоятельство должно приводить к замене обычного квадратичного обрыва макрорадикалов на их обрыв на первичных радикалах, а с другой – это является фактором высокого значения порядка скорости полимеризации по концентрации мономера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты азобисизобутиронитрил и пероксид бензоила (“Реахим”) очищали перекристаллизацией из этанола и хранили при температуре -18°C . Ди-*трет*-бутилпероксид (ДТБП) марки "Trigonox B" (“Nouryon”) и бензол марки "хроматографически чистый" (“Реахим”) использовали без дополнительной отчистки.

Синтез 2-метилен-1,3-диоксепана (**МДО**) проводили в три стадии по литературным методикам [3–5]. На первой стадии [3], диметилацеталь бромацетальдегида получали с выходом 54% бромированием винилацетата в метаноле в течение 5 ч при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. На второй стадии [4], 2-бромметил-1,3-диоксепан получали с выходом 81% переэтерификацией $\text{BrCH}_2\text{CH}(\text{OMe})_2$ под действием 1,4-бутандиола в присутствии каталитического количества *n*-толуолсульфокислоты при $80\text{--}125\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 ч. На третьей стадии [5], МДО получали с выходом 42% по реакции элиминирования нагреванием смеси 2-бромметил-1,3-диоксепана, KOH и Bu_4NBr при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 19 ч.

Полимеризат готовили растворением заданного количества инициатора (ДАК или ДТБП) в МДО с последующей трехкратной дегазацией раствора в вакууме 5×10^{-3} мм рт.ст. Полимеризацию осуществляли в запаянных ампулах объемом 0.3–0.5 мл при $70\text{--}125\text{ }^{\circ}\text{C}$.

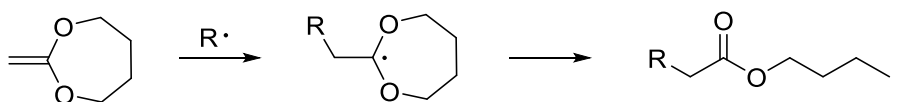
Кинетику полимеризации изучали методом изотермической калориметрии на дифференциальном автоматическом калориметре ДАК-1-1А в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения. Обработку данных проводили с использованием компьютерной программы, основанной на методе Симпсона.

Для проведения ЯМР-анализа готовили 2% растворы анализируемого вещества в 0.6 мл CDCl_3 . Спектры ЯМР ^1H снимали на ЯМР-спектрометре “Bruker Avance” с рабочей частотой 400 МГц.

Спектры ЭПР регистрировали с помощью радиоспектрометра “РЭ-1307”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что полимеризация кетенацеталей – это редкий случай, когда рост цепи происходит по радикальному механизму с раскрытием цикла. Точнее, это двухступенчатый процесс, в котором сначала раскрывается двойная связь, а затем происходит раскрытие ацетального цикла [6]:



Хотя данная полимеризация представляет практический интерес как метод получения легко гидролизуемых и биоразлагаемых полимеров [7–9], кинетика процесса практически не изучена.

Для исследования кинетики полимеризации кетенацеталей во всей области степеней превращения наиболее удобно применять метод изотермический калориметрии, который позволяет измерять скорость процесса в режиме непрерывной прямой регистрации. Для преобразования кривой тепловыделения в кинетическую кривую полимеризации необходимо знать теплоту процесса. Поскольку данная величина не была известна, то предварительно ее определяли для кетенацетала МДО по описанной ранее методике [10]. Для этого находили количество выделившейся при полимеризации теплоты и относили ее к конверсии мономера в двух системах: МДО–ДАК (70 °С) и МДО–ДТБП (125 °С). Конверсию устанавливали методом спектроскопии ЯМР ^1H по соотношению

интегральных интенсивностей мультиплета протонов групп OCH_2 непрореагировавшего мономера при $\delta_{\text{H}} = 3.93$ м.д. и сигналов тех же протонов в мономере и полимере в интервале $\delta_{\text{H}} = 3.75\text{--}4.45$ м.д. (рис. 1).

В данных условиях она составляла 93–97%.

По результатам нескольких опытов было рассчитано значения теплоты полимеризации $\Delta H = -130 \pm 10$ кДж/моль. При этом указанная величина при 70 и 125 °С совпадала с точностью до ошибки измерения.

Полученное значение по абсолютной величине было намного выше, чем в полимеризации виниловых мономеров. Это естественно связать с тем, что в данном случае теплота реакции складывается из двух слагаемых – экзотермических эффектов раскрытия двойной связи и цикла.

На основании полученного значения ΔH далее была исследована кинетика радикальной полимеризации МДО в различных условиях. Оказалось, что во всех изученных системах, вопреки ожидаемому для радикальных процессов автоускорению (гель-эффекту) на глубоких конверсиях, наблюдается, наоборот, автоторможение. Независимо от природы и концентрации инициатора, температуры и концентрации мономера, кривая приведенной (отнесенной к текущей концентрации мономера) скорости полимеризации имеет ниспадающий вид (рис. 2).

Такое нетипичное поведение, скорее всего, связано с низкой активностью мономера. Действительно, по законам реакционной способности мономеров в радикальной полимеризации, высокое значение теплового

эффекта полимеризации означает высокую активность радикалов роста и соответственно – очень низкую активность самого мономера. Если мономер столь неактивен, то естественно предположить, что скорость инициирования определяется не столько скоростью распада инициатора, сколько скоростью присоединения первичных радикалов к мономеру. В таком случае стационарная концентрация первичных радикалов будет на несколько порядков выше концентрации радикалов роста, что должно приводить к вырождению квадратичного обрыва в мономолекулярный на первичных радикалах. В предельном случае, если обрыв радикалов роста R происходит только на первичных радикалах R' , а скорость инициирования определяется только присоединением последних к мономеру M , то скорость инициирования будет выражаться как

$$w_i = k_1[R'][M],$$

принцип стационарности по радикалам R запишется как

$$k_1[R][M] = k_0[R][R'],$$

а общая скорость полимеризации будет иметь второй порядок по мономеру:

$$w_{\text{пм}} \sim [M]^2$$

Слабая чувствительность скорости обрыва макрорадикалов на первичных радикалах к диффузионным ограничениям приведет к вырождению гелевого эффекта, а завышенный порядок скорости полимеризации по мономеру – к падению скорости полимеризации по мере расхода мономера. Именно эти два фактора и должны вызывать не автоускорение процесса, а напротив, его автоторможение.

Чтобы подтвердить данное предположение, был определен порядок скорости полимеризации МДО по мономеру в двух сериях полимеризации в бензоле с участием ДАК при 70 °С и ДТБП при 125 °С в интервале объемной концентрации мономера 25–100% (рис. 3).

Рис. 3

В обеих системах порядок скорости полимеризации оказался заметно выше единицы (1.4–1.7). Эти данные хорошо коррелируют со значением "внутреннего" порядка полимеризации по мономеру, т.е. рассчитанного по изменению скорости полимеризации по ходу исчерпания мономера (рис. 4).

Рис. 4

Низкая активность кетенацеталей подтверждается и литературными данными [11–13] по значению констант сополимеризации с виниловыми мономерами (стиролом, алкилакрилатами и метакрилатами), которые оказываются на два–три порядка ниже значений для перечисленных мономеров. Даже при сополимеризации МДО с таким неактивным мономером, как винилацетат, первый оказывается втрое менее активен, чем второй [11].

О предельно низкой активности МДО свидетельствуют данные ЭПР-анализа продуктов инициирования полимеризации пероксидом бензоила в присутствии спиновой ловушки 2-метил-2-нитропропана. При высокой концентрации ловушки (0.5 моль/л) в спектрах ЭПР можно видеть, главным образом, сигнал аддукта ловушки с фенильным радикалом. Это означает, что бензоильный радикал инициатора успевает деструктурировать с выделением CO_2 раньше, чем присоединиться к неактивному мономеру.

Отсутствие гель-эффекта при полимеризации МДО под действием ДАК при 65 °С подтверждается и литературными данными [5], только измерения ограничивались 20–50% конверсии. Очевидно, это явление типично и для радикальной полимеризации с раскрытием цикла других кетенацеталей, поскольку зависимость выхода полимера во времени при полимеризации 5,6-бензо-2-метилен-1,3-диоксепана и 2-метилен-4-фенил-1,3-диоксолана носит явно затухающий вид [14].

Таким образом, полимеризация с раскрытием цикла кетенацеталей происходит с автоторможением в силу низкой активности мономеров. Данный эффект является следствием двух факторов: с одной стороны, замены обычного квадратичного обрыва макрорадикалов на их обрыв на первичных радикалах, а с другой – высокого значения порядка скорости полимеризации по концентрации мономера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00147).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гладышев Г.П., Попов В.А.* Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974.
2. *Заремский М.Ю., Мельников С.М., Оленин А.В., Кучанов С.И., Гарина Е.С., Лачинов М.Б., Голубев В.Б., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соедин. Б. 1990. Т. 32. № 6. С. 404.
3. *Liebeskind S., Lescosky L., McSwain Ch.* // J. Org. Chem. 1989. V. 54. P. 1435.
4. *Carter M.C.D., Jennings J., Appadoo V., Lynn D.M.* // Macromolecules. 2016. V. 49. P. 5514.
5. *Morris L.* Kinetic Studies of Free Radical Polymerizations and Depropagating Monomers // PhD Thesis. 2000. The University of Sidney, New South Wales. P. 204.
6. *Bailey W.J., Chen P.Y., Chen S., Chiao W., Endo T., Gapud B., Lin Y., Ni Z., Pan C., Shaffer S.E., Sidney L., Wu S., Yamamoto N., Yamazaki N., Yonezawa K.* // J. Macromol. Sci.-Chem. 1984. V. A21. № 13–14. P. 1611.
7. *Zaremski M.Yu., Melik-Nubarov N.S.* // Polymer Science C. 2021. V. 63. № 2. P. 126.
8. *Delplace V., Nicolas J.* // Nat. Chem. 2015. V. 7. P. 771.
9. *Deng Y., Mehner F., Gaitzsch J.* // Macromol. Rapid Commun. 2023. V. 44. P. 2200941.
10. *Zaremski M.Yu., Bukin E.A., Mineeva K.O., Zezin S.B.* // Polymer Science B. 2020. V. 62. № 6. P. 583.

11. *Pesenti T., Nicolas J.* // ACS Macro Lett. 2020. V. 9. № 12. P. 1812.
12. *Gigmes D., Van Steenberge P.H.M., Siri D., D'hooge D.R., Guillaneuf Y., Lefay C.* // Macromol. Rapid Commun. 2018. P. 1800193.
13. *Jackson A.W., Mothe S.R., Chennamaneni L.R., van Herk A., Thoniyot P.* // Materials. 2020. V. 13. P. 2325.
14. *Tardy A., Nicolas J., Gigmes D., Lefay C., Guillaneuf Y.* // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 1319.

Рис. 1. Типичный спектр ЯМР ^1H полимеризата. Указаны химические сдвиги протонов мономера.

Рис. 2. Дифференциальные кинетические кривые полимеризации МДО в различных условиях: 1, 2 – $[\text{ДТБП}] = 0.2$ моль/л, $T = 125$ °С в массе и в 25%-ном растворе бензола соответственно; 3, 4 – $[\text{ДАК}] = 0.17$ моль/л, $T = 70$ °С в массе и 25%-ном растворе бензола соответственно; 5 – $[\text{ДАК}] = 0.05$ моль/л, $T = 70$ °С в массе.

Рис. 3. Изменение скорости полимеризации МДО в зависимости от концентрации мономера в логарифмических координатах: 1 – $[\text{ДТБП}] = 0.20$ моль/л, $T = 125$ °С; 2 – $[\text{ДАК}] = 0.17$ моль/л, $T = 70$ °С. Значения порядка скорости полимеризации по мономеру $n = 1.4$ (1) и 1.7 (2).

Рис. 4. Изменения скорости полимеризации по ходу реакции в логарифмических координатах: а – $[\text{ДАК}] = 0.17$ моль/л, $T = 70$ °С; б – $[\text{ДТБП}] = 0.20$ моль/л, $T = 125$ °С; концентрация мономера 100 (1), 75 (2), 50 (3) и 25 об.% (4). Значения порядка скорости полимеризации по мономеру: а – $n = 1.7$ (1), 1.9 (2) и 2.4 (4); б – $n = 1.7$ (1), 1.5 (2, 3) и 1.4 (4).

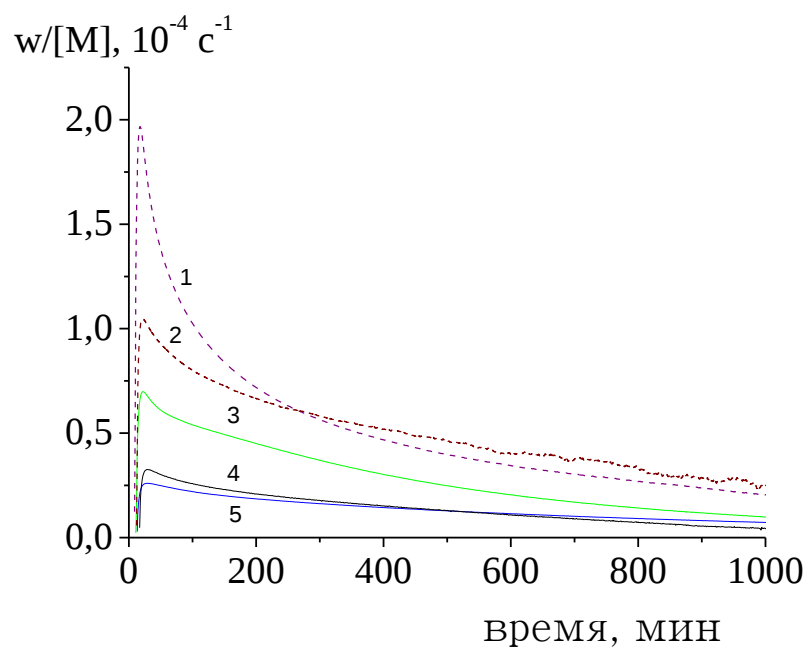


Рис. 2. Заремский

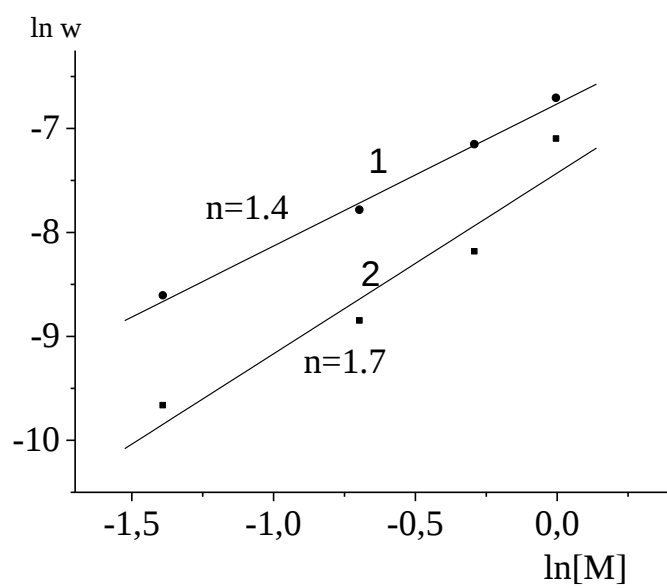


Рис. 3. Заремский

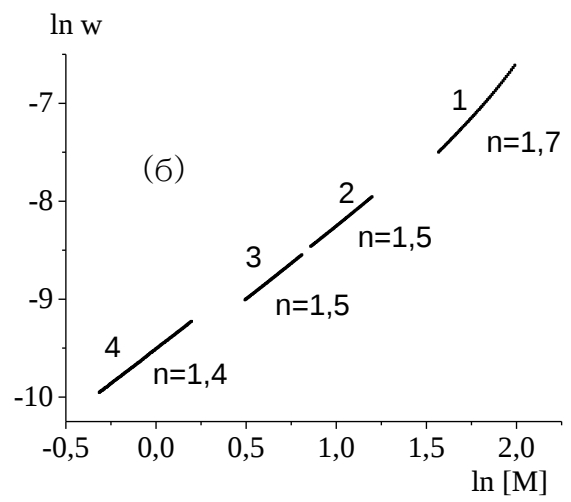
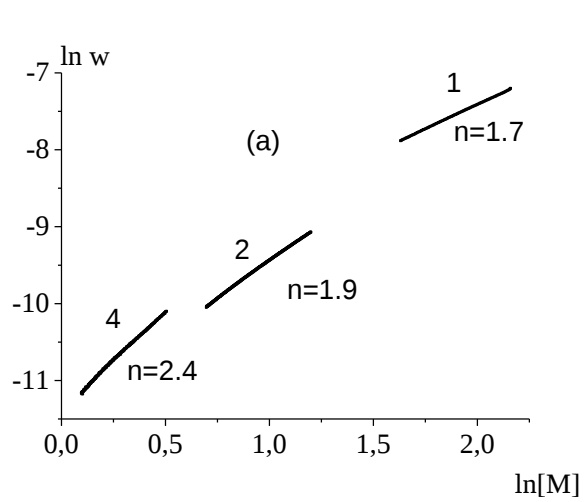


Рис. 4. Заремский