

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 4

УДК 541.64:546.226:547.39

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

*Б. М. Абу эль Хаир, М. Б. Лачинов, В. П. Зубов,
В. А. Кабанов*

Исследовали механизм полимеризации MMA в присутствии 80 и 95,6% H_2SO_4 , при мольном соотношении $[H_2SO_4] : [MMA] = 1 : 1$, реакцию инициировали УФ-облучением при 20°. Установили, что реакция может быть описана в терминах обычной аддитивной радикальной полимеризации. Основным кинетическим эффектом в исследуемых системах является падение константы бимолекулярного обрыва цепи.

Известно, что координационно-ненасыщенные соединения ($LiCl$, $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $AlBr_3$, $SnCl_4$ и др.), являющиеся кислотами Льюиса, оказывают существенное влияние на параметры радикальной гомо- и сополимеризации полярных винильных мономеров (MMA, акрилонитрила (АН) и др.), функциональные группы которых способны образовывать координационные комплексы с указанными соединениями [1–6]. Ранее сообщалось [7–9], что, наряду с кислотами Льюиса, заметные кинетические эффекты наблюдаются при радикальной полимеризации подобных мономеров в присутствии протонных кислот (H_2SO_4 , H_3PO_4 , CH_3COOH). В частности, было обнаружено значительное изменение скорости полимеризации и молекулярного веса образующегося полимера в зависимости от состава реакционной смеси при полимеризации MMA в присутствии H_2SO_4 .

Цель настоящей работы — исследование механизма полимеризации в системе MMA — H_2SO_4 .

Технический MMA очищали по методике, описанной в работе [4]. Серную кислоту марки о.ч. (плотность 1,8345) дополнительно не очищали и хранили в специальной колбе с дозатором под аргоном. Получение комплексов MMA — H_2SO_4 осуществляли в вакууме, для этого к известному количеству предварительно вакуумированной кислоты переконденсировали требуемое количество MMA. Размораживание полученной смеси проводили в полной темноте, не допуская перегрева системы выше комнатной температуры.

Полимеризацию инициировали прямым УФ-облучением смеси с $\lambda > 300 \text{ нм}$ при 23°, а при -196° — γ -лучами от Co^{60} -источника.

Кинетику полимеризации измеряли дилатометрическим методом на начальных конверсиях в обычном дилатометре, при полимеризации до глубоких степеней превращения в дилатометре с ртутным затвором. Методика секторных измерений описана ранее в работе [4].

Скорости инициирования определяли методом ингибиравания с использованием в качестве ингибитора окиси азота. Индукционные периоды измеряли по времени истечения реакционной смеси через капилляр закрытого цельнопаянного вискозиметра. Предварительно к вакуумированной мономерной смеси добавляли известное количество N_2O . Реакционную ампулу вискозиметра ставили под пучок инициирующего УФ-облучения. Через определенные промежутки времени измеряли время истечения раствора.

Спектры ЭПР полученных радикалов записывали на радиоспектрометре JES-P-10 в интервале температур от -196° до комнатной.

ПММА выделяли растворением реакционной массы в ацетоне и последующим двукратным переосаждением в метаноле. Характеристические вязкости образцов

ПММА определяли в вискозиметре Уббелоде в бензоле при 30° [10] и дихлорэтане при 25° [11], молекулярные веса рассчитывали по формулам

$$[\eta] = 8,69 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,76} \text{ (бензол)}$$

$$[\eta] = 1,7 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,68} \text{ (дихлорэтан)}$$

При осторожном смешении H₂SO₄ с MMA система остается прозрачной и бесцветной. При комнатной температуре в отсутствие облучения в системе не наблюдали спонтанной реакции. При полимеризации MMA в присутствии H₂SO₄ под действием УФ-облучения ($\lambda > 300 \text{ нм}$) при 20° единственным продуктом реакции является ПММА, микроструктура которого

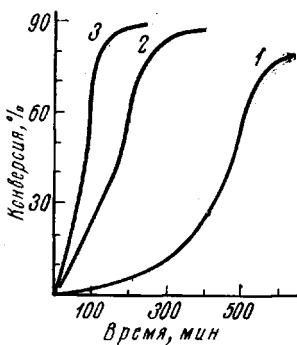


Рис. 1

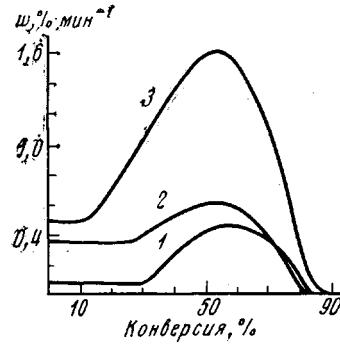


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации в системе MMA – H₂SO₄ ($\lambda > 300 \text{ нм}$, 23°). Здесь и на рис. 2 и 4:

1 — чистый MMA; 2 — $[\text{H}_2\text{SO}_4] : [\text{MMA}] = 1 : 1$ для 95,6% кислоты; 3 — $[\text{H}_2\text{SO}_4] : [\text{MMA}] = 1 : 1$ для 80% кислоты

Рис. 2. Зависимость скорости превращения от глубины превращения в системах MMA – H₂SO₄

соответствует полимеру, полученному при свободно-радикальной полимеризации при той же температуре (данные ИК- и ЯМР-спектроскопии).

Для исследований была использована H₂SO₄ двух концентраций — 80 и 95,6% при мольном соотношении $[\text{H}_2\text{SO}_4] : [\text{MMA}] = 1 : 1$. В системах указанного состава ранее нами было обнаружено наибольшее влияние H₂SO₄ на скорость реакции и молекулярные веса образующегося продукта [7, 8].

H₂SO₄ оказывает существенное влияние на полимеризацию MMA во всем интервале конверсий (рис. 1, 2). В присутствии H₂SO₄ увеличиваются скорости полимеризации как на начальных, так и на глубоких стадиях превращения, уменьшается конверсия, соответствующая началу гель-эффекта, сокращается время достижения предельной конверсии. Особенно заметны эти эффекты в случае 80% H₂SO₄.

Для доказательства того, что полимеризация в исследуемых системах описывается схемой обычной аддиционной радикальной полимеризации, был поставлен ряд специальных опытов. Обычно используемые радикальные ингибиторы (ДФПГ, N-окисные радикалы и др.) непригодны для измерений в системе MMA – H₂SO₄ ввиду их разложения под действием конц. H₂SO₄. Среди исследованных нами радикальных ингибиторов устойчивой в данной среде оказалась только окись азота. В присутствии этого соединения полимеризация не идет с заметной скоростью до полного расхода ингибитора. Время пост-эффекта при полимеризации в системах MMA – H₂SO₄ при 20° ненамного выше, чем в чистом мономере. Порядок реакции по интенсивности инициирующего УФ-облучения для изученных систем оказался равным 0,5. Молекулярный вес ПММА, образующегося при полимеризации в данных системах, не меняется с глубиной конверсии на начальных стадиях превращения. При УФ-облучении смеси MMA с

H_2SO_4 до глубоких степеней превращения в реакционной системе были обнаружены «застывшие» радикалы ПММА, ЭПР спектр которых аналогичен спектру ЭПР радикалов ПММА при полимеризации чистого ММА.

С целью более детального исследования механизма инициирования и роста цепи в системе MMA — H_2SO_4 была проведена низкотемпературная пост-полимеризация в сочетании с регистрацией парамагнитных частиц методом ЭПР. Действие γ -облучения при -196° на систему состава $[\text{H}_2\text{SO}_4] : [\text{MMA}] = 1 : 1$ для 95,6% кислоты приводит к возникновению первичных радикалов MMA (рис. 3, а). При постепенном разморажива-

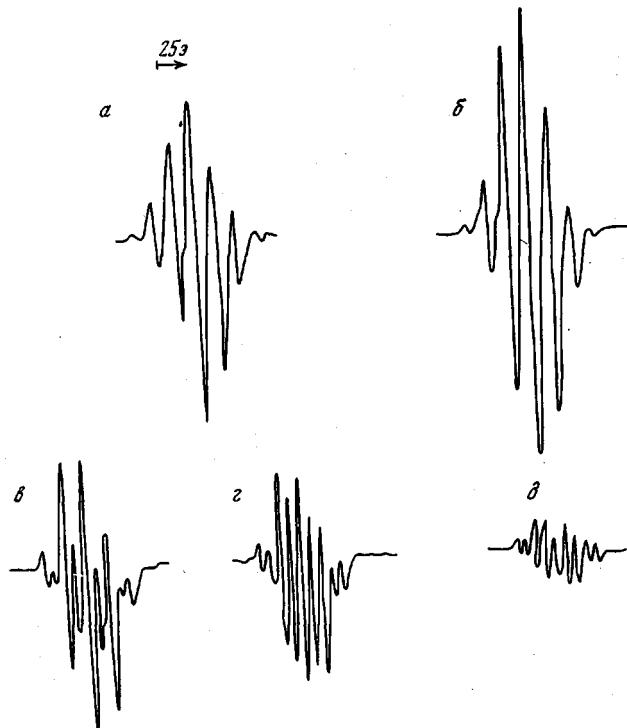


Рис. 3. Спектр ЭПР радикалов, полученных в системе $[\text{H}_2\text{SO}_4] : [\text{MMA}] = 1 : 1$ для 95,6% кислоты, предварительно подвергнутой γ -облучению (1 Mrad) при -196° ; первичный радикал при -196° (α) и радикал роста ПММА в ходе размораживания при -145 (β), -115 (γ), -95 (ε) и -70° (δ)

нии системы, начиная с -150° , первичные радикалы переходят в радикалы роста ПММА (рис. 3, б—δ), которые не гибнут вплоть до комнатной температуры. Поведение радикалов ПММА в ходе размораживания облученной системы MMA — H_2SO_4 аналогично поведению радикалов эфиров метакриловой кислоты в присутствии ZnCl_2 [12]. Как было показано, механизм стабилизации макрорадикалов в этих системах обусловлен увеличением макроскопической вязкости систем и образованием комплекса растущих макрорадикалов с ZnCl_2 . Это позволяет предполагать, что действие H_2SO_4 на реакцию гибели макрорадикалов ПММА подобно действию ZnCl_2 .

Совокупность данных, полученных при комнатной и низких температурах, указывает на то, что реакция полимеризации в системе MMA — H_2SO_4 протекает по радикальному механизму. Побочные реакции радикалов ПММА с H_2SO_4 (например, окисление макрорадикалов) практически отсутствуют. Гибель активных центров осуществляется только путем диспропорционирования или рекомбинации макрорадикалов.

Среднее время жизни радикалов τ определяли методом «вращающегося сектора». Результаты измерения τ представлены на рис. 4. Величина k_p/k_0 , рассчитанная из полученных данных (таблица), заметно выше, чем для полимеризации чистого MMA в тех же условиях, причем для системы с 80% H_2SO_4 это возрастание происходит больше, чем на порядок.

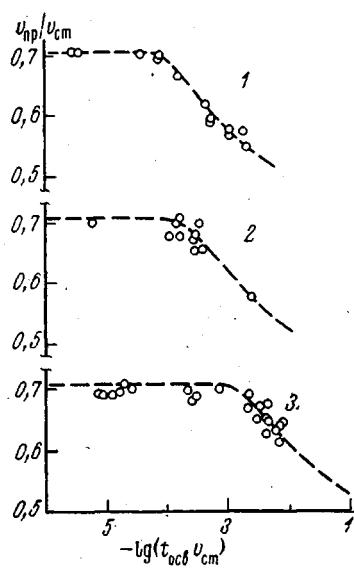


Рис. 4. Результаты секторных измерений для систем MMA- H_2SO_4 ; $v_{ст}$ и $v_{пр}$ — скорости полимеризации при непрерывном и прерывистом облучении; $t_{осв}$ — время освещения (затемнения)

Точное измерение отношения $k_p/k_0^{1/2}$ для системы MMA- H_2SO_4 оказалось затруднительным. При исследовании зависимостей $1/\bar{P}_n$ от $w/[MMA]^2$ и определении молекулярных весов ПММА вискозиметрическим методом в двух различных растворителях (бензоле и дихлорэтане) были получены очень высокие и не совпадающие между собой значения $k_p^{1/2}/k_0$, которые приводят к завышенным и не имеющим реального физического смысла для данных систем величинам k_p и k_0 (порядка 10^4 для k_p и 10^9 для k_0). Ошибки, по-видимому, обусловлены неточностью расчета в этой системе \bar{P}_n по данным вискозиметрии из-за отсутствия надежного соотношения, связывающего величину $[\eta]$ с \bar{P}_n для значений молекулярных весов $\sim 10^6$. Не исключено также, что при выделении полимеров происходит частичный гидролиз сложноэфирных групп, приводящий к изменению конформации макромолекул. Поэтому были поставлены опыты по определению скорости инициирования с использованием в качестве ингибитора окиси азота. Однако и в этих экспериментах измерения осложнялись тем, что переход от ингибиционной реакции к неингибиционной полимеризации оказался недостаточно четко выраженным, по-видимому, вследствие медленной диффузии NO в реакционную смесь из газовой фазы (в исходной системе ингибитор распределен между реакционной смесью и газовой фазой). Поэтому полученным данным нельзя придавать строго количественного значения. Рассчитанные значения элементарных констант k_p и k_0 в системах MMA- H_2SO_4 представлены в таблице. Совокупность результатов низкотемпературной полимеризации и измерения элементарных констант, несомненно, свидетельствуют о значительном уменьшении k_0 в присутствии H_2SO_4 . Падение k_0 , по-видимому, происходит как за счет изменения макроскопической вязкости полимерационной системы (о чем сообщалось нами ранее в работе [8]), так и

качестве ингибитора окиси азота. Однако и в этих экспериментах измерения осложнялись тем, что переход от ингибиционной реакции к неингибиционной полимеризации оказался недостаточно четко выраженным, по-видимому, вследствие медленной диффузии NO в реакционную смесь из газовой фазы (в исходной системе ингибитор распределен между реакционной смесью и газовой фазой). Поэтому полученным данным нельзя придавать строго количественного значения. Рассчитанные значения элементарных констант k_p и k_0 в системах MMA- H_2SO_4 представлены в таблице. Совокупность результатов низкотемпературной полимеризации и измерения элементарных констант, несомненно, свидетельствуют о значительном уменьшении k_0 в присутствии H_2SO_4 . Падение k_0 , по-видимому, происходит как за счет изменения макроскопической вязкости полимерационной системы (о чем сообщалось нами ранее в работе [8]), так и

Кинетические параметры полимеризации MMA в присутствии H_2SO_4 ($\lambda > 300$ нм, 23°, $[H_2SO_4] : [MMA] = 1$)

| Условия | $k_p/k_0^{0.5}$, $\text{л}^{1/2}\text{моль}^{-1/2}\text{сек}^{-1/2}$ | $\frac{k_p}{k_0} \cdot 10^4$ | $k_p \cdot 10^{-2}$, $\text{л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$ | $k_0 \cdot 10^{-7}$, $\text{л}/\text{моль}\cdot\text{сек}$ |
|-----------------|--|------------------------------|--|--|
| Чистый MMA | 0,058 | 0,136 | 2,45 | 1,8 |
| 95,6% H_2SO_4 | 0,08 | 0,32 | 2,1 | 0,7 |
| 80% H_2SO_4 * | 0,2 | 2,32 | 1,7 | 0,07 |

* При расчете предполагали, что скорость инициирования имеет одно и то же значение как для 95,6, так и для 80% кислоты.

за счет изменения конформации и эффективной жесткости макрорадикалов. Снижение температуры приводит к дополнительному уменьшению k_0 , в результате чего в системе реализуются условия, благоприятные для осуществления безобрывной полимеризации на заранее созданных активных центрах.

Таким образом, механизм полимеризации MMA в присутствии конц. H_2SO_4 может быть описан в терминах обычной аддикционной схемы радикальной полимеризации, а основным кинетическим эффектом при полимеризации в системах MMA — H_2SO_4 является уменьшение скорости гибели макрорадикалов.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
19 XII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. C. H. Bamford, S. Brumby, R. P. Wayne, *Nature*, **209**, 292, 1966.
2. М. Б. Лачинов, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., **B12**, 4, 1970.
3. В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., **A13**, 1305, 1971.
4. М. Б. Лачинов, Абу эль Хаир Б. М., В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., **A15**, 504, 1973.
5. В. П. Зубов, Л. И. Валуев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, *J. Polymer Sci.*, **9**, A-1, 833, 1971.
6. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Л. А. Смирнова, Н. И. Славницкая, Н. Л. Хватова, В. Н. Кашаева, Высокомолек. соед., **A13**, 1414, 1971.
7. П. П. Нечаев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., **B9**, 7, 1967.
8. Н. А. Венгерова, В. Р. Георгиева, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **B12**, 46, 1970.
9. И. В. Савинова, А. И. Курилова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, **197**, 355, 1971.
10. M. G. Fox, J. B. Kinsinger, H. F. Mason, E. M. Shule, *Polymer*, **3**, 72, 1962.
11. F. Billmayer, C. De Than, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 4763, 1955.
12. Г. С. Георгиев, А. М. Каплан, В. П. Зубов, В. Б. Голубев, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., **A14**, 177, 1972.