

УДК 541.64:546.185:547.39

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ И
МЕХАНИЗМА
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
В ПРИСУТСТВИИ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ**

***E. С. Гарина, А. В. Оленин, В. П. Зубов,
В. А. Кабанов***

Исследована фотоинициированная гомофазная полимеризация метилметакрилата (ММА) при 25° в присутствии комплексообразователя — ортофосфорной кислоты. Обнаружено, что наряду с увеличением начальных скоростей полимеризации и молекулярных масс ПММА после прекращения фотоинициирования в системе MMA — H₃PO₄ происходит незатухающая во времени пост-полимеризация, сопровождающаяся возрастанием средней молекулярной массы. Показано, что ответственными за безобрывную пост-полимеризацию в рассматриваемой системе являются макрорадикалы, время жизни которых существенно возрастает в присутствии комплексообразователя. Изучено влияние различных факторов на кинетику послесветовой полимеризации. Показано, что резкое снижение скорости бимолекулярного обрыва полиметилметакрилатных радикалов связано с изменением конформационных свойств и ассоциацией растущих цепей за счет комплексообразования с H₃PO₄. Предложен механизм полимеризации в рассматриваемой системе.

В работах [1, 2] сообщалось, что фотоинициированная полимеризация метилметакрилата (ММА), растворенного в ортофосфорной кислоте, характеризуется более высокой начальной скоростью, чем полимеризация MMA в масле в аналогичных условиях. Молекулярные массы образующегося полимера при этом также возрастают. Кроме того, в полимеризующейся системе возникают долгоживущие активные центры, которые ведут реакцию роста и после выключения источника УФ-света.

Данная работа посвящена подробному исследованию кинетических закономерностей и механизма полимеризации в системе MMA — H₃PO₄.

Кинетические закономерности полимеризации MMA в присутствии H₃PO₄ изучали при мольных соотношениях [H₃PO₄]/[MMA] от 0,3 до 6. Полимеризацию инициировали УФ-светом с $\lambda=365 \text{ нм}$ при 25° в присутствии бензила в качестве сенсибилизатора ($c=1,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$). Кинетику полимеризации регистрировали дилатометрическим методом. Молекулярные массы ПММА измеряли вискозиметрически в дихлорэтане; расчет производили по формуле $[\eta]=1,7 \cdot 10^{-4} M^{0,68}$ [3].

Введение ортофосфорной кислоты в MMA приводит к существенному возрастанию начальной скорости полимеризации, а также к резкому изменению хода кинетических кривых полимеризации в интервале конверсий от 0 до 70%. На рис. 1 представлены кинетические кривые глубокой полимеризации MMA в присутствии различных количеств H₃PO₄, а на рис. 2 — зависимость скорости превращения от конверсии. Видно, что при переходе от чистого мономера к системам MMA — H₃PO₄ уменьшается время достижения предельной конверсии и время достижения максималь-

ной скорости на гель-стадии, резко возрастает максимальная скорость превращения, начало автоускорения наступает при меньших конверсиях. При соотношении $[H_3PO_4]/[MMA]=6$ максимальная скорость превращения устанавливается практически сразу после начала фотоинициирования и остается неизменной до конверсии 30%. Другими словами, в системах с высоким содержанием кислоты полимеризация MMA начинается сразу, как бы со стадии гель-эффекта.

На рис. 3 приведена зависимость начальной скорости фотополимеризации MMA от отношения $[H_3PO_4]/[MMA]$ в интервале конверсий от 0 до

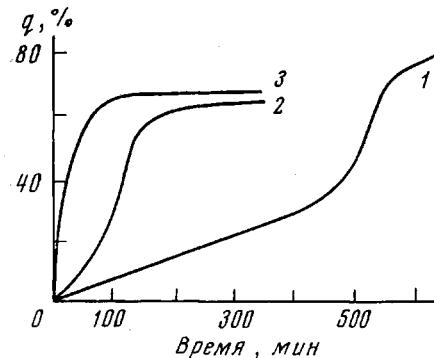


Рис. 1

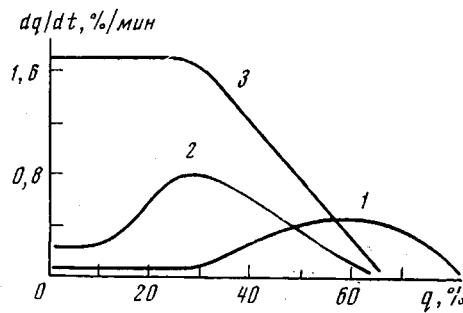


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации в системах: чистый MMA (1), $[H_3PO_4]/[MMA]=0,3$ (2), $[H_3PO_4]/[MMA]=6$ (3) (УФ-свет; здесь и на рис. 2–6 температура 25°)

Рис. 2. Зависимость скорости превращения от конверсии при полимеризации в системах: чистый MMA (1), $[H_3PO_4]/[MMA]=0,3$ (2), $[H_3PO_4]/[MMA]=6$ (3) (УФ-свет)

5%. Видно, что особенно резкое возрастание начальной скорости наблюдается в интервале соотношений кислота — мономер от 0,5 до 1. Подробное изучение кинетики начальной стадии фотополимеризации MMA в растворе ортофосфорной кислоты ($[H_3PO_4]/[MMA]=6$) показало, что порядок скорости по интенсивности УФ-света близок к 0,6. Это означает, что при наличии непрерывного источника инициирующих радикалов большинство растущих цепей гибнет по бимолекулярному механизму. Порядок скорости полимеризации по концентрации мономера, измеренный при варьировании соотношения MMA и неполимеризующегося разбавителя этилацетата (ЭА) при $[H_3PO_4]/[MMA+EA]=6$, незначительно превышает единицу и практически совпадает с порядком по мономеру при фотополимеризации MMA в ЭА без ортофосфорной кислоты.

Была исследована полимеризация в системе MMA — H_3PO_4 в присутствии передатчиков цепи — *n*-бутилмеркаптана (БМ) и лаурилмеркаптана (ЛМ) при соотношении $[H_3PO_4]/[MMA]=0,5, 1$ и 6 . Увеличение концентрации передатчика, как и в обычных радикальных процессах, приводит к последовательному снижению молекулярной массы продуктов полимеризации во всех изученных системах. Ниже приведены рассчитанные по уравнению (1) значения констант передачи C_s ПММА-радикалами через меркаптаны в системе MMA — H_3PO_4 .

$$\frac{1}{\bar{P}_s} = \frac{1}{\bar{P}_0} + C_s \frac{[S]}{[M]}, \quad (1)$$

где \bar{P}_s — средняя степень полимеризации ПММА в отсутствие передатчика, $[S]$ и $[M]$ — концентрации передатчика и мономера, моль/л.

Передатчик	БМ	ЛМ	БМ	БМ
$[H_3PO_4]/[MMA]$	0	0,5	1,0	6,0
C_s	0,45	0,10	0,07	0,02

Некоторое снижение значения C_s в системах, содержащих H_3PO_4 , по сравнению с чистым MMA, может быть связано с уменьшением активности передатчика за счет протонирования молекул меркаптана кислотой.

Фотополимеризация в системе MMA — H_3PO_4 ингибируется бензохиноном (БХ). В присутствии БХ порядок скорости реакции по интенсивности УФ-света становится равным единице, т. е. практически все активные центры гибнут на молекулах ингибитора. Значения скоростей полимеризации и средневязкостных молекулярных масс при различных концентрациях БХ приведены ниже ($[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{MMA}] = 1$ в присутствии бензохиона, $T=25^\circ$, $\lambda=365 \text{ нм}$, [бензил] = $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$).

$[\text{БХ}] \cdot 10^3, \text{ моль/л}$	0	0,6	0,8	1,0	1,5	2,0	11,4	114,0
$w_{\pi} \cdot 10^4, \text{ моль/л}\cdot\text{сек}$	3,4	2,6	2,1	1,8	0,76	0,40	0,04	0
$M_p \cdot 10^6$	45	3,24	2,57	2,45	1,8	1,26	0,26	—

Зависимости средней степени полимеризации от концентрации ингибитора удовлетворительно спрямляются в координатах уравнения (2) [4]:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{1}{\bar{P}_0} + \frac{k_{in}}{k_p [M]} [\text{БХ}], \quad (2)$$

где \bar{P}_0 — средняя степень полимеризации ПММА, образующегося в аналогичных условиях в отсутствие ингибитора, k_{in} и k_p — константы скоростей ингибирования и роста, $[M]$ и $[\text{БХ}]$ — концентрации мономера и бензохиона, моль/л.

На рис. 4 представлена зависимость $1/\bar{P}$ от концентрации бензохиона. По наклону прямой к оси абсцисс найдено отношение констант скоростей ингибирования и роста k_{in}/k_p , равное 2,3 (при полимеризации чистого MMA ($44,1^\circ$) $k_{in}/k_p = 5,5$ [5]). После выключения источника УФ-света полимеризация в системе MMA — H_3PO_4 в присутствии ингибитора быстро прекращается. В условиях пост-эффекта, когда генерирование первичных радикалов не происходит и гибель макрорадикалов осуществляется преимущественно при взаимодействии с молекулами бензохиона, справедливо уравнение

$$\lg \frac{w_t}{w_i} = k_{in} [\text{БХ}] t, \quad (3)$$

где w_t — скорость полимеризации в момент выключения УФ-света, w_i — текущая скорость пост-полимеризации. Обработкой кинетической кривой затухания в координатах уравнения (3) в предположении, что расходом ингибитора за время пост-эффекта можно пренебречь, была произведена оценка константы скорости ингибирования $k_{in} = 1,4 \cdot 10^2 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ (рис. 5). Отсюда получается, что $k_p = 10^2 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$, т. е. близка по порядку к константе скорости роста для фотополимеризации MMA при 25° в отсутствие фосфорной кислоты ($k_{p,\text{MMA}} = 200 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ [5]).

Кинетические данные, полученные в присутствии передатчиков цепи и ингибитора, позволяют сделать вывод о том, что полимеризация в системе MMA — H_3PO_4 — типичный радикальный процесс, в котором активность ПММА-радикалов в актах роста не меняется существенно по сравнению с полимеризацией в чистом мономере. Естественно полагать, что значительное ускорение полимеризации, наблюдаемое в присутствии ортофосфорной кислоты, должно быть обусловлено уменьшением вероятности участия ПММА-радикалов в реакции бимолекулярного обрыва. Действительно, оценка константы скорости бимолекулярного обрыва в системе MMA — H_3PO_4 (при $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{MMA}] = 1$) по уравнению

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{k_0 w_{\pi}}{k_p^2 [M]^2} \quad (4)$$

(w_n — скорость фотополимеризации, моль/л·сек) показала, что $k_0 \approx 10^4$ л/моль·сек, в то время как при фотополимеризации чистого MMA $k_0 \approx 10^7$ л/моль·сек [5]. Таким образом, в присутствии H_3PO_4 происходит падение k_0 на три порядка по сравнению с k_0 при полимеризации чистого мономера.

Фотоинициированная пост-полимеризация в системах MMA — H_3PO_4 . Из приведенной оценки константы скорости бимолекулярного обрыва цепи следует, что после прекращения фотоиницииро-

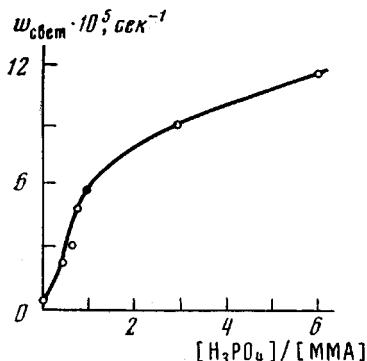


Рис. 3

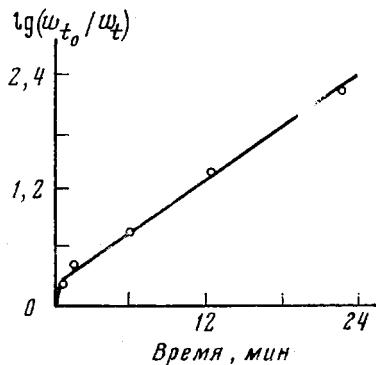


Рис. 5

Рис. 3. Зависимость начальной скорости фотополимеризации MMA от мольного отношения $[H_3PO_4]/[MMA]$ (УФ-свет, $\lambda=365$ нм, здесь и на рис. 4–6 [бензил] $=1,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

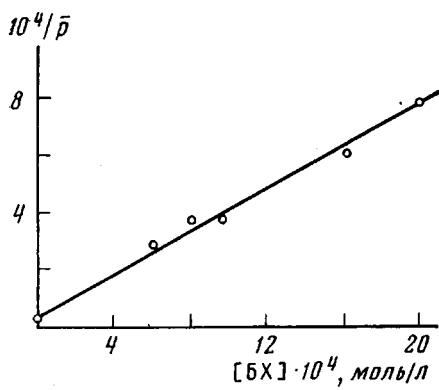


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость обратной степени полимеризации ПММА в системе MMA— H_3PO_4 от концентрации бензохинона ($[H_3PO_4]/[MMA]=1$, УФ-свет, $\lambda=365$ нм)

Рис. 5. Зависимость $\lg(w_{t_0}/w_t)$ от времени для пост-полимеризации в системе MMA— H_3PO_4 в присутствии бензохинона ($[H_3PO_4]/[MMA]=1$; $[БХ]=1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, УФ-свет, $\lambda=365$ нм)

вания полимеризация MMA в присутствии ортофосфорной кислоты должна монотонно затухать и практически прекращается через несколько минут. Однако полимеризация в системах MMA — H_3PO_4 не прекращается после выключения источника инициирующего УФ-света, а продолжается далее с постоянной, несколько меньшей скоростью в течение 10–30 час. вплоть до высоких степеней превращения мономера в полимер. Минимальная степень превращения, после которой можно наблюдать незатухающую пост-полимеризацию, равна примерно 0,5 %. Полимеризационная система в ходе пост-полимеризации остается внешне гомогенной. На рис. 6 представлена типичная кинетическая кривая, описывающая такой процесс. Для сравнения на этом же рисунке приведена кинетическая кривая, полученная в аналогичных условиях для чистого MMA, полимеризация которого, естественно, быстро прекращается после выключения источника УФ-света. Молекулярные массы продуктов пост-полимеризации в системах MMA — H_3PO_4 линейно возрастают с ростом глубины превращения (в целом молекулярная масса этих полимеров оказывается более, чем на порядок выше молекулярной массы ПММА, полученного в тех же условиях

в отсутствие H_3PO_4). При этом оказывается, что концентрация макромолекул $[N]$, рассчитанная по уравнению

$$[N] = \frac{[M]_0 q}{P_t}, \quad (5)$$

где q — степень превращения (в долях), P_t — текущая степень полимеризации, определяемая в ходе пост-полимеризации, практически остается неизменной (таблица). Практическое постоянство $[N]$ свидетельствует об отсутствии какого-либо неконтролируемого темнового инициирования по-

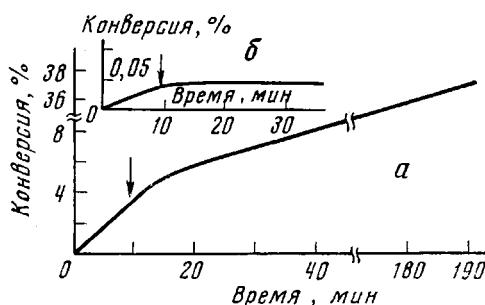


Рис. 6

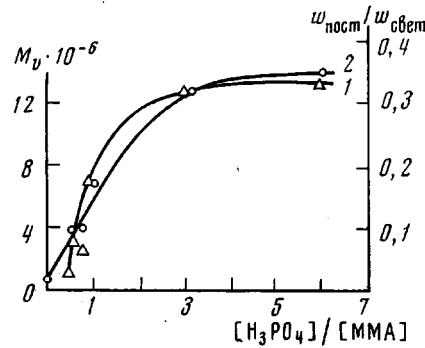


Рис. 7

Рис. 6. Кинетика фотополимеризации и пост-полимеризации в системе $\text{MMA}/\text{H}_3\text{PO}_4 = 1:6$ (a) и чистого MMA (б) ($\text{УФ-свет}, \lambda=365 \text{ нм}$; момент выключения источника УФ-света обозначен стрелкой)

Рис. 7. Зависимость отношения скорости пост-полимеризации (1) и молекулярной массы продуктов пост-полимеризации (2) в системе $\text{MMA}-\text{H}_3\text{PO}_4$ от мольного отношения $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{MMA}]$. Степень превращения в периоде световой реакции 1,6%, общая степень превращения 3%

ле выключения источника УФ-света, а также о малом вкладе реакции передачи цепи в условиях опытов.

Таким образом, в гомогенной жидкофазной системе после прекращения инициирования в реакцию бимолекулярного обрыва вступает только часть ПММА-радикалов, существовавших в системе к моменту выключения источника УФ-света. Другая часть оказывается стабилизированной и продолжает реакцию роста в условиях пост-полимеризации по механизму «живых цепей».

Было изучено влияние некоторых факторов на кинетику послесветовой полимеризации. Как уже отмечалось выше, введение ингибитора бензохинона (в концентрации 10^{-3} моль/л) приводит к быстрому затуханию пост-полимеризации, а при дальнейшем увеличении его концентрации послесветовая реакция вообще не происходит. В присутствии передатчика цепи — бутилмеркаптана — скорость пост-полимеризации заметно снижается по мере увеличения концентрации меркаптана в системе или, что то же, по мере снижения молекулярной массы продуктов полимеризации. Иными словами, доля ПММА-радикалов, сохраняющихся в системе после прекращения фотоинициирования, о которой можно судить по значению отношения скоростей послесветовой и световой реакций, падает с уменьшением средней длины цепи. Это может означать, что способностью к безобрывному росту в условиях пост-полимеризации обладают лишь макрорадикалы, достигшие определенной длины.

Доля макрорадикалов, ответственных за послесветовой процесс полимеризации, зависит от степени превращения, достигнутой при непрерывном фотоинициировании: с ростом световой конверсии отношение $w_{\text{пост}}/w_{\text{свет}}$ при фиксированном соотношении кислота/мономер ($[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{MMA}] = 6$) вначале резко возрастает, но вблизи 15% уже прак-

тически достигает предела. При фиксированном значении световой конверсии ($q_{\text{свет}}=1,6\%$) доля долгоживущих макрорадикалов зависит от содержания в системе фосфорной кислоты. На рис. 7 представлена зависимость отношения $w_{\text{пост}}/w_{\text{свет}}$ и молекулярной массы продуктов пост-полимеризации от мольного отношения кислота/мономер. Видно, что с увеличением концентрации H_3PO_4 относительная скорость пост-полимеризации возрастает, а в области $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{MMA}]=3$ также достигает предела. Одновременно возрастает молекулярная масса ПММА.

Особенности радикальной полимеризации MMA в присутствии H_3PO_4 нельзя понять в рамках обычных представлений о протекании химических

Соотношение между степенью превращения и степенью полимеризации макромолекул при пост-полимеризации в системах MMA – H_3PO_4

(25°, [бензил] = $1,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л, глубина превращения
в период освещения УФ-светом $\lambda = 365$ нм
во всех опытах 1,6%)

$[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{MMA}]$	[M] ₀ , моль/л	q, %	$\bar{P}_T \cdot 10^{-4}$	$[\text{N}] \cdot 10^6$, моль/л
6	1,9	3,3	10,5	60
		5,8	15,5	71
		9,7	20,1	88
		10,7	23,8	85
1	5,7	2,0	3,5	3,3
		2,8	5,0	3,2
		4,8	6,2	4,4
		7,2	9,8	4,2

реакций в гомогенных жидкых средах. Здесь необходимо учитывать специфическое влияние структурно-физических свойств полимеризационной среды и образующихся макромолекул на кинетику диффузионно-контролируемой реакции бимолекулярной гибели макрорадикалов. Яркий пример влияния внутренних физических факторов на кинетику гомогенных полимеризационных процессов — стадия гель-эффекта, которая связана, по мнению авторов ряда работ [6–8], с агрегацией макромолекул и с образованием сплошной трехмерной флуктуационной сетки. Исследование структурообразования в ходе радикальной полимеризации MMA в массе методом светорассеяния [8] дает основание предполагать, что образование микроассоциатов макромолекул и макрорадикалов, носящих флуктуационный характер, происходит уже на ранних стадиях превращения мономера в полимер, а при концентрации полимера, соответствующей началу гель-стадии, возникает пространственная структурная сетка. Время жизни ассоциата в такой сетке оказывается много больше, чем на начальных конверсиях.

Естественно предположить, что роль многофункционального комплексообразователя — ортофосфорной кислоты — может сводиться, в первую очередь, к увеличению вероятности зарождения и стабилизации во времени уже на начальных конверсиях флуктуационных ассоциатов в результате образования внутри- и межмолекулярных водородных связей вовлечением в комплексы карбонильных групп полимерных цепей с тремя функциональными группами фосфорной кислоты [2]. Вероятность участия макрорадикалов, включенных в ассоциаты, в актах гибели друг с другом резко уменьшается из-за снижения скорости диффузии их активных концов навстречу друг другу. Следствием этого и является увеличение скорости фотополимеризации, которая уже на начальной стадии происходит в частично структурированной системе, т. е. как бы в условиях гель-эффекта.

При непрерывном инициировании макрорадикалы, включенные в ассоциаты, все же участвуют в реакции бимолекулярного обрыва, сталкиваясь с непрерывно рождающимися «короткими» радикалами роста, которые еще сохраняют относительно высокую диффузионную подвижность. Постоянный приток таких радикалов обеспечивает квазистационарность процесса: порядок реакции по скорости инициирования близок к 0,5. При фотоинициировании, таким образом, существует два вида растущих цепей: включенные в ассоциаты макрорадикалы, не способные взаимодействовать друг с другом, и «короткие» радикалы, способные участвовать в реакции гибели как друг с другом, так и со стабилизованными макрорадикалами.

После включения источника УФ-света приток низкомолекулярных радикалов сразу прекращается. Судьба радикалов, существующих в этот момент времени в системе, в дальнейшем зависит от конкуренции процессов их гибели, с одной стороны, и роста с последующим вовлечением в ассоциаты — с другой. В результате такой конкуренции часть радикалов гибнет по бимолекулярному закону, а часть, успевая вырасти до значительной длины и войти в состав ассоциатов, сохраняет способность к дальнейшему росту и обуславливает протекание безобрывной пост-полимеризации по механизму «живых цепей».

Таким образом, модификация структурно-физических свойств полимеризационной системы с помощью многофункционального комплексообразователя — ортофосфорной кислоты — позволяет осуществлять эффективный контроль стадии бимолекулярного обрыва цепей в жидкофазной радиальной полимеризации ММА вплоть до полного исключения реакции гибели макрорадикалов.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
30 V 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. С. Гарина, Е. Г. Лагуткина, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., *Б14*, 563, 1972.
2. Е. С. Гарина, Т. М. Кузнецова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, *209*, 380, 1973.
3. F. Billmeyer, C. D. Than, J. Amer. Chem. Soc., *74*, 4763, 1955.
4. X. C. Багдасарьян, Ж. физ. химии, *32*, 2614, 1958.
5. J. Kise, J. Polymer Sci., *19*, 123, 1956.
6. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965.
7. Д. А. Эдельштейн, Б. Р. Смирнов, В. П. Грачев, Г. В. Королев, Химия ароматических и непредельных соединений, Иркутск, 1971.
8. Р. А. Симонян, В. А. Касанкин, М. Б. Лачинов, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, *217*, 631, 1974.