

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВЫХ И МЕТАКРИЛОВЫХ  
ПРОИЗВОДНЫХ ПРИ РАССТЕКЛОВЫВАНИИ СПИРТОВОЙ  
МАТРИЦЫ И РАЗЛИЧИЕ В ИХ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ**

*А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов*

Полимеризация акриловой кислоты (АК) при размораживании ее  $\gamma$ -облученных спиртовых растворов протекает при расстекловывании матрицы с такими высокими скоростями (при 100–110° К), которые достигаются в кристаллической АК лишь при температурах на 70–80° выше [1, 2]. Столь высокие скорости полимеризации связаны с ослаблением межмолекулярных взаимодействий при переходе от кристаллической мат-

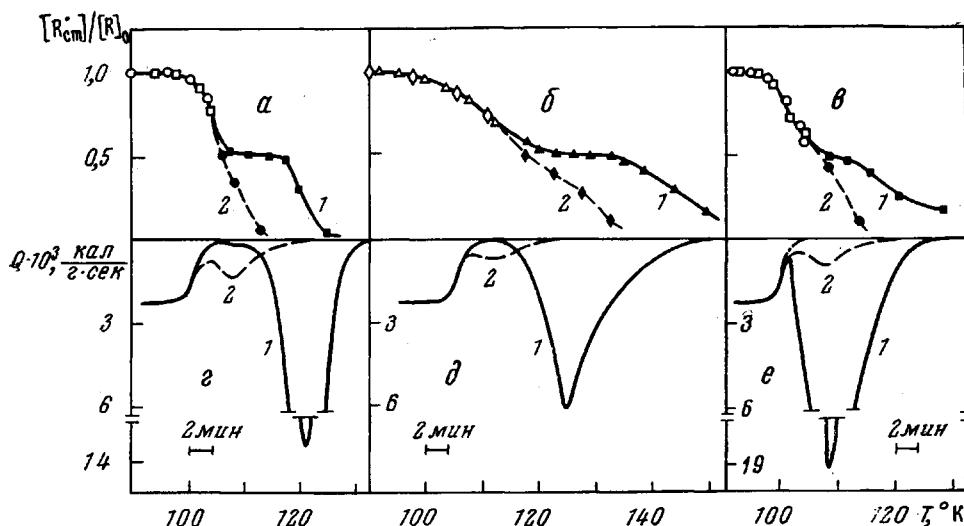


Рис. 1. Изменение стационарной концентрации радикалов  $[R\cdot_{ct}]$  (a–e) и скорости полимеризации (g–e) (калориметрические кривые) в  $\gamma$ -облученных растворах (17 вес. %) с температурой:

1a, 1z — АК, 1б, 1d — АА, 1c — МА, 2a, 2z — МАК, 2б, 2d — МАА, 2c, 2z — ММА;  
 $[R\cdot_0] \sim 10^{18}$  см $^{-3}$  — начальная концентрация радикалов

рицы к вязкой переохлажденной жидкости (состояние системы после расстекловывания). С другой стороны, было показано, что высокие скорости полимеризации в этих условиях связаны еще и с подавлением обрыва цепей из-за малой трансляционной подвижности макрорадикалов [1, 2]. Можно было предполагать, что основным фактором, обусловливающим низкую трансляционную подвижность макрорадикала в переохлажденной жидкости, является его взаимодействие с молекулами спирта, что проявляется в специфической неравновесной конформации растущего центра [1–3]. Как будет видно из дальнейшего, в случае метакриловых производных такой неравновесной конформации не образуется. Следовательно, в отличие от обычной полимеризации в растворе, где реакционные способности акриловых и метакриловых мономеров близки, можно ожидать, что при полимеризации в переохлажденной жидкости их способность к полимеризации будет резко отличаться. Проверка этого предположения и явилась целью настоящей работы.

АК и метакриловую кислоту (МАК), метилакрилат (МА) и метилметакрилат (ММА) высушивали и очищали перегонкой. Акриламид (АА) и метакриламид (МАА) очищали перекристаллизацией из бензола.

Для анализа фазового состояния исследуемых систем и измерения скорости полимеризации при различных температурах использовали дифференциальный сканирующий калориметр, применявшийся ранее [1, 2].

Калориметрический анализ быстрозамороженных до 77° К растворов мономеров в этаноле (17%-ная концентрация) показал, что в ходе разогрева при  $T_c \approx 105-110$ ° К они переходят из стеклообразного состояния в переохлажденную жидкость, причем для этих концентраций кристаллизации системы не наблюдается (рис. 1, г—е). Поэтому все исследования были проведены для 17%-ных растворов мономеров в этаноле.

γ-Облучение образцов проводили при 77° К на установке К-150 000. Для исследования спектров ЭПР образцы помещали в тонкостенные ампулы из стекла СК-4Б и измерения выполняли на радиоспектрометре ЭПР-2М (ИХФ).

При размораживании в калориметре облученных при 77° К стеклообразных спиртовых растворов мономеров после характерного изменения теплопроводности системы («ступеньки»), связанного с переходом в переохлажденное жидкое состояние, наблюдается тепловыделение, обусловленное пост-полимеризацией (рис. 1, г—е). Например, в случае спиртового раствора АА эффективная полимеризация наблюдается при 115–125° К (рис. 1, д, кривая 1), пост-полимеризация же кристаллического АА с такими скоростями протекает лишь при 330–340° К [4]. Это обстоятельство весьма наглядно демонстрирует роль межмолекулярных взаимодействий для полимеризации в таких системах.

Оказалось, что полимеризационная способность в этих условиях (пост-полимеризация при расстекловывании) для акриловых и метакриловых производных резко различается. В то время, как при размораживании стеклообразных растворов АК, АА, МА выход полимера достигает 80%, для их α-метилзамещенных аналогов — МАК, ММА и МАА — выход полимера в идентичных условиях не превышает 3–5% (рис. 1, г—е, ср. кривые 1 и 2).

В ходе разогрева облученных образцов при температурах выше  $T_c$  наряду с реакцией инициирования ( $R_m^{\cdot} + M \rightarrow R_{ol}^{\cdot}$ ) и продолжения цепи ( $R_{ol}^{\cdot} + M \rightarrow R_p^{\cdot}$ ) происходит и частичная рекомбинация радикалов. По спектрам ЭПР удается зарегистрировать первый акт присоединения мономера и образования олигомерных радикалов. Относительные концентрации  $R_{ol}^{\cdot}$  для всех исследованных мономеров оказались близки (см. рис. 1, а—в, темные точки). Следовательно, резкое различие в скоростях полимеризации акриловых и метакриловых производных в нашем случае не удается связать лишь с различием в эффективности инициирования.

По мере увеличения длины растущей полимерной цепи ее трансляционная подвижность резко падает, а следовательно, падает вероятность обрыва. Из рис. 1, а—в видно, что для АК, АА, МА концентрация радикалов  $R_{ol}^{\cdot}$  и  $R_p^{\cdot}$  в некоторой температурной области остается постоянной. В этом же температурном интервале наблюдается и эффективная полимеризация (рис. 1, г—е), т. е. рост полимерной цепи протекает практически без обрыва.

В случае же метакриловых производных наблюдается совершенно иная картина. Олигомерные радикалы  $R_{ol}^{\cdot}$  обладают достаточной трансляционной подвижностью, не стабилизируются и быстро рекомбинируют (рис. 1, а—в, кривая 2).

Для выяснения причин столь резкой разницы в скоростях обрыва была исследована структура спектров ЭПР, и по сверхтонкому расщеплению на β-протонах определена конформация концевых макрорадикалов АК, АА, МА и их метилзамещенных аналогов при расстекловывании их спиртовых растворов [3] и в собственной кристаллической матрице [5]. Оказалось, что концевые макрорадикалы АК, АА, МА за счет взаимодействия со

спиртовой матрицей находятся в специфической конформации (рис. 2, а, спектр 2), отличной от конформации, характерной для полимеризации мономеров в кристаллическом состоянии [6]. Для МАК, ММА и МАА такой специфической конформации для  $R_{\text{ol}}^{\cdot}$  и  $R_p^{\cdot}$  не образуется, и концевые макрорадикалы имеют такую же конформацию, как и при полимеризации их в кристаллической решетке мономера. Спектры ЭПР растущих макрорадикалов при полимеризации МАК в переохлажденной спиртовой (рис. 2, б) и собственной кристаллической (рис. 2, в) матрицах практически идентичны и обусловлены сверхтонким взаимодействием (расщепление  $\Delta H = 20$  э) с протонами вращающейся  $\text{CH}_3$ -группы и одним из  $\beta$ -протонов полимерной цепи.

Отсюда следует, что наличие  $\text{CH}_3$ -группы вблизи реакционного центра препятствует взаимодействию растущего макрорадикала со спиртовой матрицей, что приводит к росту вероятности его обрыва и снижению выхода полимера. В случае же АК, АА, МА растущий макрорадикал ассоциирует вокруг себя спиртовые молекулы, что подтверждается образованием специфической конформации, и эта «шуба» препятствует их гибели.

Видимо, данная причина является главной в установленной резкой разнице полимеризационных способностей акриловых и метакриловых производных. Различие в константах роста  $k_p$  не позволяет, однако, объяснить столь большую разницу. Так, в жидкой фазе для МА  $k_p = 1,45 \cdot 10^8 \exp\{-4700/RT\}$ , а для ММА  $k_p = 5,35 \cdot 10^5 \exp\{-4700/RT\}$  л/моль·сек [7].

В случае метилзамещенных мономеров обрыв цепи можно затруднить, увеличив вязкость переохлажденных растворов. Так, добавление к 17%-ному раствору МАК в спирте всего 1,5% поли-АК позволило увеличить выход полимера с 5 до 40%.

Таким образом, в отличие от жидкофазной полимеризации при полимеризации переохлажденных растворов мономеров при низких температурах наблюдается резкая разница в полимеризационной способности акриловых и метакриловых производных, что связано с более прочным взаимодействием растущих акриловых макрорадикалов со средой.

Отделение Института химической физики АН СССР

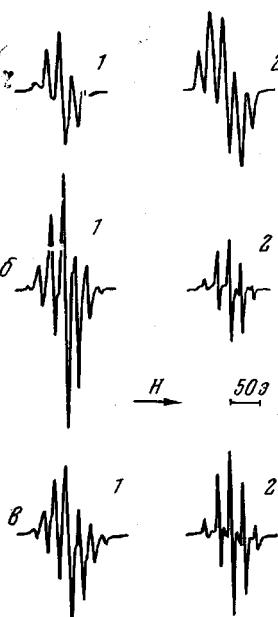


Рис. 2. Спектры ЭПР  $\gamma$ -облученных (при 77° К,  $D=2$  Мрад) 17%-ных растворов АА при 77 (1), 120° К (2) (а); МАК при 77 (1), 112° К (2) (б) и спектр ЭПР облученного (при 77° К,  $D=-2$  Мрад) поликристаллического образца МАК при 77° К (1) и растущего макрорадикала при 300° К (2) (в)

Поступила в редакцию  
12 V 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Докл. АН СССР, 205, 379, 1972.
2. А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, Высокомолек. соед., Б18, № 11, 1976.
3. А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, Ж. теорет. и эксперим. химии, 9, 831, 1973.
4. H. Morawetz, T. A. Fadner, Makromolek. Chem., 34, 162, 1959.
5. С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, Е. М. Саминский, Высокомолек. соед., 1, 1974, 1959.
6. А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Высокомолек. соед., А15, 470, 1973.
7. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.