ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XX 1978 № 2

УДК 541.64:542.952.546.185

СИНТЕЗ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ БЕЗОБРЫВНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ *о*-ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Оленин А. В., Лачинов М. Б., Касаикин В. А., Зубов В. П., Кабанов В. А.

Показано, что при полимеризации метилметакрилата (ММА) или метил-α-хлоракрилата (МХА) в присутствии комплексообразователя — *о*-фосфорной кислоты при комнатной температуре во внешнегомогенной системе образуются долгоживущие радикалы, способные после выключения источника инициирования осуществлять безобрывную полимеризацию. Если после исчерпания мономера в процессе постполимеризации ввести новую порцию мономера, то реакция продолжается за счет роста на запасенных макрорадикалах. Таким образом были синтезированы блок-сополимеры ММА с МХА. Блок-сополимеры получали путем прививки как МХА на ПММА-макрорадикалы, так и путем прививки ММА на макрорадикалы ПМХА. Методами фракционирования, седиментации и турбидиметрического титрования показано, что синтезированные полимеры содержат только два типа макромолекул, один из которых является блок-сополимером, а другой — гомополимером, образующимся в процессе непрерывного инициирования. Показано, что ~20% всех имеющихся к моменту введения второго мономера цепей являются макрорадикалами, способными к продолжению реакции роста цепи с участием другого мономера.

Ранее в работах [1—4] сообщалось, что при радикальной полимеризации ММА или МХА в присутствии полифункционального комплексообразователя — *о*-фосфорной кислоты — при комнатной температуре после выключения источника инициирования наблюдается незатухающий постэффект. Этот эффект был объяснен наличием долгоживущих радикалов, продолжающих свой рост по механизму «живых» цепей до высоких степеней превращения. Как сообщалось нами в [4], наличие этих макрорадикалов дает возможность получать блок-сополимеры при введении второго мономера. Цель данной работы — изучение закономерностей этого процесса и характеристик получаемых полимеров.

Синтез блок-сополимеров осуществляли следующим образом: на первом этапе смесь мономера с H_3PO_4 в мольном соотношении 1 : 3 полимеризовали при комнатной температуре под действием УФ-света до конверсии ~30%, используя в качестве сенсибилизатора бензил (c=1,0·10^{-3} *моль/л*), затем реакционную смесь выдерживали в темноте. При этом протекала постполимеризация. По достижении требуемой степени превращения в условиях, исключающих доступ кислорода, вводили второй мономер. Степень превращения оценивали гравиметрическим методом. Молекулярные массы ПММА измеряли вискозиметрически в дихлорэтане при 25°, производя расчет по формуле $[\eta]=1{,}7\cdot10^{-4}M^{0{,}68}$ [5]. МХА получали согласно методике [6]. Для улучшения смешиваемости МХА с H_3PO_4 в реакционную смесь добавляли этилацетат (ЭА) в количестве МХА : ЭА=1 : 1 (в молях). Фракционирование полученных продуктов осуществляли двумя способами: либо путем избирательного растворения полимеров смесями хлороформ – ацетон разного состава, либо путем растворения полимеров в хлороформе до получения 0,5%-ного раствора, добавления двойного объема ацетона с последующим осаждением полимеров метанолом. Состав продуктов блок-сополимеризации определяли на основании данных элементного анализа. Характеристическую вязкость полимеров измеряли в ДМФ при 20°. Скоростную седиментацию образцов изучали на ультрацентрифуге Спинко-Е при 20° и концентрациях полимера

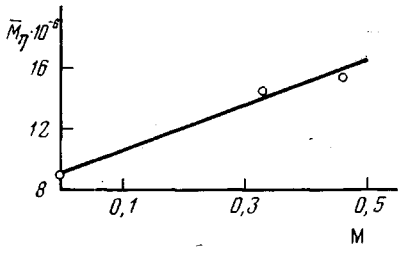

Рис. 1. Зависимость молекулярной массы ПММА от доли дополнительно заполимеризованного мономера М

0,2–0,7 *г/дл* и 56 100 *об/мин*. Константы седиментации рассчитывали по методике [7]. Турбидиметрическое титрование блок-сополимеров, полученных в условиях постполимеризации и модельных полимеров, осуществляли в системе ДМФ – *н*-дибутиловый эфир при 20°, начальной концентрации полимеров 5 *мг*/100 *мл*, скорости добавления осадителя 0,6 *мл/мин* и длине волны λ=436 *нм*, на автоматическом нефелометре PG-21 фирмы Shimadzu (Япония).

Предварительно было показано, что макрорадикалы ПММА, сохраняющиеся в реакционной системе после практически полной остановки постполимеризации (~80% конверсии), вызывают полимеризацию новой порции ММА. Введение дополнительной порции ММА позволяет достигать абсолютных выходов полимера, превышающих количество первоначально введенного мономера. Молекулярная масса ПММА при этом линейно повышается с увеличением количества дополнительно заполимеризованного мономера (рис. 1), тогда как число цепей, рассчитанное по отношению выхода полимера к его молекулярной массе, меняется незначительно. Последний факт свидетельствует как об отсутствии дополнительного инициирования на второй стадии, так и об отсутствии заметного вклада реакций передачи цепи. Отсюда следует, что полимеризация новой порции ММА действительно происходит на долгоживущих макрорадикалах, запасенных в системе на первой стадии реакции M_1.

Синтез блок-сополимеров методом постполимеризации в системе ММА–МХА–H_3PO_4 и характеристики полученных продуктов

Полимер, №	M_1, *г*	M_2, *г*	q *, %	G **, *г*	$[\eta]$, *дл/г*	Фракции	Содержание, %	$[\eta]$, *дл/г*	Мольное отношение ММА:МХА
1	ММА; 0,66	МХА; 0,40	45	0,77	4,50	А	46	4,90	0,36:0,64
						Б	54	4,05	0,96:0,04
2	ММА; 0,66	МХА; 0,79	80	1,05	5,35	В	44	6,20	0,33:0,67
						Г	56	4,20	0,94:0,06
3	МХА; 0,62	ММА; 0,50	70	0,75	4,05	Д	46	6,00	0,83:0,17
						Е	54	1,87	0,05:0,95

* q — конверсия в момент введения второго мономера.
** G — общий выход полимера.

Естественно ожидать, что введение на второй стадии другого мономера M_2 должно приводить к образованию блок-сополимера за счет полимеризации последнего на сохранивших активность макрорадикалах первого мономера M_1. Можно полагать, что полученные при этом продукты содержат макромолекулы, по крайней мере, двух типов: блок-сополимер и исходный гомополимер, образующийся в системе на первой стадии в условиях непрерывного инициирования УФ-светом. В соответствии с этим полученные полимеры фракционировали на две фракции. В таблице приведены результаты опытов по синтезу блок-сополимеров на основе как ММА, так и МХА рассматриваемым методом и характеристики для каждой фракции. Видно, что выделяемые фракции резко отличаются как по составу,

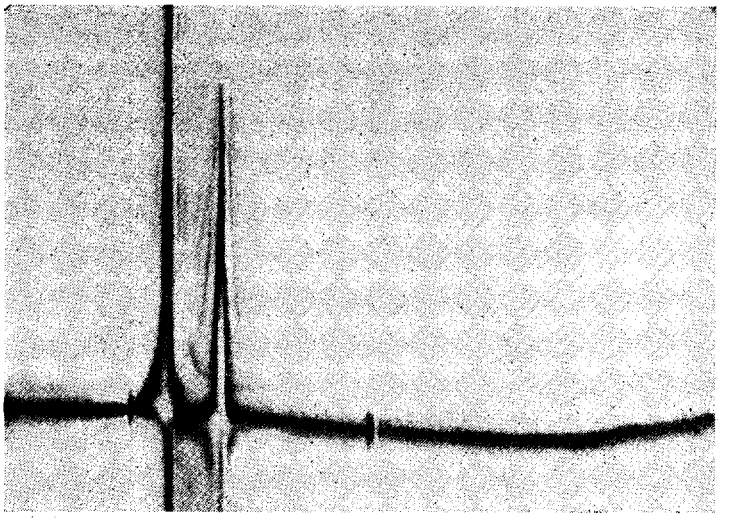

Рис. 2. Седиментограмма продукта прививки МХА на макрорадикалы ПММА (полимер 1) (ДМФ; 20°; концентрация полимера 0,4 *г/дл*; n=56 100 *об/мин*)

так и по молекулярной массе, причем фракции, содержащие предполагаемые блок-сополимеры (А, В, Д), имеют большие молекулярные массы по сравнению с соответствующими фракциями (Б, Г, Е), являющимися по данным элементного анализа гомополимерами, которые образуются на первой стадии синтеза.

Незначительная примесь второго сомономера в этом продукте обусловлена погрешностью фракционирования. Для более строгого доказательства того, что полученные продукты действительно состоят только из двух фракций, были использованы скоростная седиментация и турбидиметрическое титрование полученных полимеров.

Из рис. 2, на котором представлена типичная седиментограмма нефракционированного полимера 1, следует, что нефракционированный полимер действительно состоит из двух фракций, седиментирующих с существенно различными скоростями. В то же время, седиментограммы как чистого ПММА, полученного полимеризацией в присутствии H_3PO_4 при высокой степени превращения, так и статистического сополимера ММА и МХА, полученного в аналогичных условиях, являются унимодальными. В аналогичных условиях получены седиментограммы фракций А, Б, В, Г. Было обнаружено, что в отличие от нефракционированного продукта кривые седиментации этих фракций являются унимодальными. На рис. 3 приведены экстраполяционные зависимости коэффициентов седиментации исходных и фракционированных образцов в координатах $1/S$ от концентрации осаждаемых полимеров. Совпадение экстраполированных значений S_0 однозначно свидетельствует об идентичности фракций, выделенных путем последовательного осаждения, и фракций, наблюдаемых на седиментограммах исходных полимеров.

Для доказательства того, что фракции А, В, Д (таблица) являются блок-сополимерами, было проведено турбидиметрическое титрование исходных и фракционированных образцов в сопоставлении с титрованием модельных полимеров. На рис. 4 приведены кривые турбидиметрического титрования полученных сополимеров и модельных полимеров в координатах мутность T — доля осадителя γ.

Из рисунка 4, *а* видно, что гомополимеры ПМХА ($[\eta]$=1,92 *дл/г*; кривая *1*) и ПММА ($\overline{M}_\eta=9{,}0\cdot10^6$, кривая *2*) характеризуются существенно

различными порогами осаждения, что позволяет использовать выбранную систему растворитель — осадитель для изучения синтезированных полимеров. Полученный в тех же условиях статистический сополимер ММА и МХА мольного состава 1:1 (кривая *3*) имеет более широкую область осаждения по сравнению с гомополимерами, причем начало его осаждения

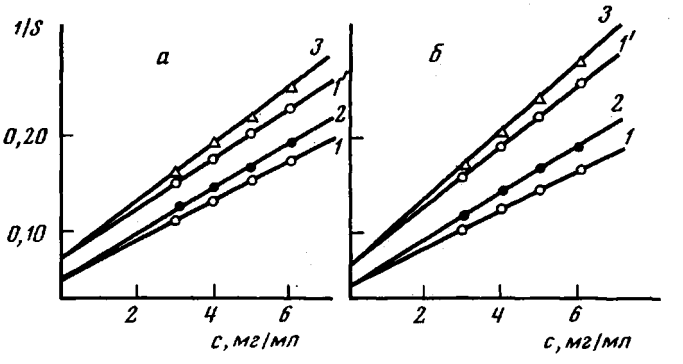

Рис. 3

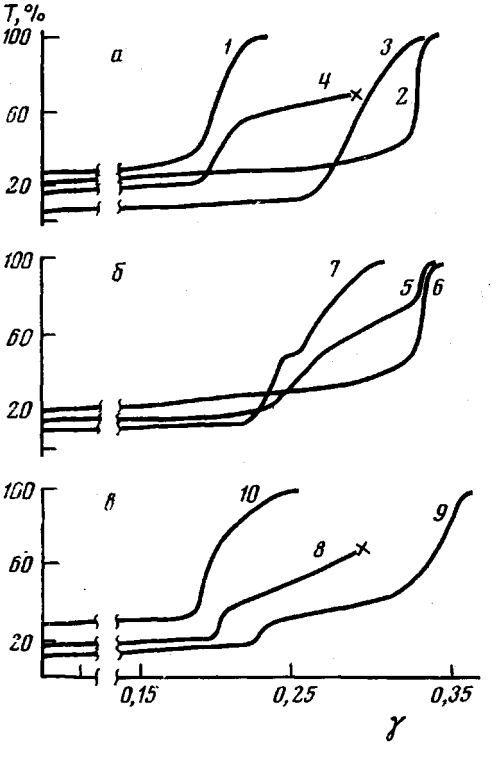

Рис. 3. Экстраполяционная зависимость коэффициента седиментации исходных полимеров 1 (*а*) и 2 (*б*) (*1*, *1'*) и их фракций А, В (*2*) и Б, Г (*3*) от концентрации полимера (ДМФ; 20°; n= =56 100 *об/мин*)

Рис. 4. Кривые турбидиметрического титрования полученных сополимеров и модельных полимеров в системе ДМФ — *н*-дибутиловый эфир; 20°; начальная концентрация полимера 5 *мг*/100 *мл*; начальный объем раствора 83 *мл*; скорость добавления осадителя 0,6 *мл/мин*; λ=436 *нм* (см. текст); крестик — коагуляция

Рис. 4

лежит в интервале между областями осаждения ПМХА и ПММА. Кривая *4* соответствует титрованию механической смеси ПМХА и ПММА состава 2 : 3. Начало осаждения совпадает с началом осаждения ПМХА, после выпадения ПМХА наблюдается пологий участок, однако кривая турбидиметрического титрования не доходит до области осаждения ПММА ввиду коагуляции осадка. Типичная кривая титрования нефракционированного продукта постполимеризации МХА на ПММА-макрорадикалах (полимер 2, рис. 4, *б*, кривая *5*) резко отличается от всех кривых,

описанных выше: осаждение полимера начинается при бо́льшем содержании осадителя, чем при титровании ПМХА, что свидетельствует об отсутствии в полученном полимере гомо-ПМХА. Конец титрования совпадает с областью полного осаждения ПММА, причем в промежуточной области имеется пологий участок.

Далее методом турбидиметрического титрования были изучены отдельные фракции продукта постполимеризации МХА на ПММА-макрорадикалах. Кривая турбидиметрического титрования фракции Г (кривая *6*), как и следовало ожидать, практически совпадала с кривой титрования чистого ПММА. На кривой титрования фракции В (кривая *7*) обнаруживалось плато, соответствующее кривой титрования блок-сополимера ПММА—ПМХА.

Аналогичные кривые турбидиметрического титрования были получены для полимера 1 (таблица) и его отдельных фракций. Фракция Б была идентифицирована как ПММА, а фракция А — как блок-сополимер, состоящий из относительно короткого блока ПММА и более длинного блока статистического сополимера ММА и МХА. Справедливость допущения о таком строении макромолекул фракции А следует из условий их синтеза, так как новую порцию МХА в этом случае вводили по достижении относительно небольшой первоначальной конверсии $q=45\%$, и в реакционной системе оставалось значительное количество непрореагировавшего ММА.

На рисунке 4, *в* показаны кривые турбидиметрического титрования продукта постполимеризации ММА на макрорадикалах ПМХА (полимер 3, кривая *8*) и его отдельных фракций. Фракции Д (кривая *9*) и Е (кривая *10*) были идентифицированы как блок-сополимер и ПМХА соответственно. Таким образом, результаты турбидиметрического титрования хорошо согласуются с высказанными выше предположениями о составе и строении получаемых постполимеризацией продуктов.

Следует отметить, что во всех опытах не было обнаружено гомополимера мономера, вводимого на второй стадии, т. е. полимеризация второго мономера происходит исключительно на долгоживущих макрорадикалах, запасенных в ходе полимеризации на первой стадии при практическом отсутствии вклада реакций передачи цепи при полимеризации второго мономера.

Результаты турбидиметрического титрования в комбинации с ранее рассмотренными данными, полученными методами фракционирования и седиментационного анализа, свидетельствуют о том, что синтезированные продукты действительно содержат два типа макромолекул, один из которых является блок-сополимером, а другой — гомополимером, образующимся на первой стадии.

Применение описанной выше методики синтеза блок-сополимеров позволяет как бы пометить «живые» цепи и подсчитать их количество при радикальной полимеризации ММА в присутствии H_3PO_4 до глубоких степеней превращения, что необходимо для более полного понимания явления безобрывной радикальной полимеризации.

Качественный расчет, основанный на сопоставлении выхода гомополимера и доли этого полимера в блок-сополимере, показывает, что ~20% всех макромолекул после проведения блок-постполимеризации являются блок-сополимерами. Иными словами, не менее 20% всех имеющихся к моменту ввода второго мономера цепей являются макрорадикалами, способными к продолжению реакции роста цепи с участием другого мономера.

В заключение сопоставим рассмотренный в данной работе метод синтеза блок-сополимеров с описанными в литературе способами получения блок-сополимеров путем радикальной полимеризации. Хорошо известно, что получить долгоживущие радикалы, способные давать блок-сополимеры при введении второго мономера, удалось только в гетерофазных и эмульсионных системах. Однако и в этих условиях, например, в ПАН или ПВХ эффективность блок-сополимеризации (доля «живых» цепей от об-

щего числа макромолекул) не превышает 15—20% [8—10]. Более высокой эффективности удалось достичь только путем радикальной полимеризации в эмульсии в специальных условиях [11]. В данной работе, в отличие от всех приведенных выше, удалось достичь высокой эффективности синтеза блок-сополимеров во внешне гомогенной системе.

Долю «живых» цепей от общего числа накопленных макромолекул можно повысить за счет уменьшения степени превращения на стационарной стадии фотоинициированной полимеризации. Однако это привело бы к значительному росту средних молекулярных масс, что затруднило бы выделение и исследование получаемых продуктов.

Таким образом, связывание макрорадикалов молекулами полифункционального комплексообразователя H_3PO_4 позволяет как избежать гибели значительной части макрорадикалов после прекращения инициирования, так и сохранить их доступность для молекул как первого, так и второго мономера на протяжении всего времени реакции.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
20 V 1977

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. *Е. С. Гарина, А. В. Оленин, В. П. Зубов, В. А. Кабанов,* Высокомолек. соед., *А18*, 1040, 1976.
4. *А. В. Оленин, М. Б. Лачинов, В. П. Зубов, В. А. Кабанов,* Высокомолек. соед., *Б18*, 219, 1976.
5. *F. Billmeyer, C. D. Thah,* J. Amer. Chem. Soc., *74*, 4763, 1955.
6. *C. S. Marvel, I. Dec, H. G. Cooke, J. C. Cowan,* J. Amer. Chem. Soc., *62*, 3495, 1940.
7. *С. Я. Френкель,* Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965.
8. *C. H. Bamford, A. D. Jenkins,* Proc. Roy. Soc., *A216*, 515, 1953.
9. *I. Hiemellers, G. Smeets,* Makromolek. Chem., *47*, 7, 1961.
10. *M. Yugi, O. Yagoi,* J. Polymer Sci., *7*, *A-1*, 2547, 1969.
11. *K. Horie, D. Mikulasova,* Makromolek. Chem., *175*, 2091, 1974.

SYNTHESIS OF BLOCK COPOLYMERS BY RADICAL POLYMERIZATION WITHOUT TERMINATION IN THE PRESENCE OF ORTHOPHOSPHORIC ACID

Olenin A. V., Lachinov M. B., Kasatkin V. A., Zubov V. P., Kabanov V. A.

Summary

It is demonstrated that during polymerization of methyl methacrylate (MMA) or methyl α-chloroacrylate (MCA) in the presence of a complexing agent — orthophosphoric acid — at room temperature, long-living radicals are formed, capable of effecting polymerization without termination after the initiation source has been turned off. If after monomer has been consumed, a new portion of it is introduced during the postpolymerization process, the reaction proceeds at the expence of growth on «stored» macroradicals. This fact was made use of in synthesis of block copolymers of MMA with MCA. The block copolymers were prepared by grafting MCA on PMMA macroradicals as well as by grafting MMA on PMCA macroradicals. It is shown by fractionation, sedimentation and turbodimetric titration that the polymers synthesized contain only two types of macromolecules, one of which is a block copolymer and the other a homopolymer formed in the process of continuous initiation. About 20% of the chains present at the moment the second monomer is introduced are macroradicals capable of carrying on the chain propagation reaction with participation of the second monomer.