

УДК 541(64+42) : 542.952

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ
АКРИЛОВЫХ И МЕТАКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ ПРИ НИЗКИХ
ТЕМПЕРАТУРАХ.
АКТИВНОСТЬ РАДИКАЛОВ РАСТУЩЕЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ**

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

Методами ЭПР и калориметрии исследована полимеризационная способность акриловых (акриловая кислота, акриламид, метилакрилат) и метакриловых (метакриловая кислота, метакриламид, метилметакрилат) мономеров в расстекловывающейся спиртовой матрице ($T_c=102^\circ\text{K}$) при $100\text{--}130^\circ\text{K}$. Различие в полимеризационной способности акриловых и метакриловых мономеров при низких температурах связано в основном с различной активностью концевых радикалов растущих полимерных цепей. Замена в молекуле α -протона на CH_3 -группу приводит к стericескому экранированию активного центра полимерной цепи и снижает только химическую активность макрорадикала. Активность мономеров не является препятствием для роста полимерной цепи.

Химический состав сополимера при проведении сополимеризации в газовой и жидкой фазах определяется относительной реакционной способностью мономеров по отношению к свободным радикалам, инициирующим и ведущим полимерную цепь [1]. Конкурирующее действие реакций с мономерами с концевыми радикалами растущей цепи R_p определяется в основном молекулярной структурой мономера и радикала. При этом существенную роль играют пространственные факторы, степень сопряжения, донорно-акцепторные свойства заместителей у двойной связи и др. Влияние этих факторов на относительную реакционную способность обычно учитывается в рамках полу количественной $Q-e$ — схемы Алфрея-Прайса [1]. Согласно этой схеме, замена α -протона на метильную группу в акриловых мономерах не приводит к существенному изменению относительной реакционной способности. В жидкофазных реакциях CH_3 -группа обычно несколько увеличивает реакционную способность (например, при 300°K полимеризационная способность метилметакрилата (ММА) выше, чем у метилакрилата [1, 2]). Однако при понижении температуры можно было ожидать, что CH_3 -группа в α -положении у реакционного центра будет стабилизировать радикал и скажется влияние пространственных факторов. При этом реакционные способности акриловых и метакриловых мономеров должны сильно различаться, что стимулировало изучение химической активности мономеров и концевых радикалов растущей полимерной цепи в реакциях полимеризации и сополимеризации при низких температурах с целью выяснения действия CH_3 -группы на реакционную способность как активного центра, так и присоединяющегося к нему мономера.

Действительно, уже первые эксперименты показали, что если полимеризация акриловых мономеров (акриловой кислоты (АК), акриламида (АА), метилакрилата (МА)) эффективно протекает при $100\text{--}120^\circ\text{K}$ в расстекловывающейся спиртовой матрице (выход $\sim 70\text{--}80\%$), то их α -метилзамещенные аналоги полимеризуются в этих условиях крайне трудно, и выход полимера не превышает 3—5% [3—5].

В связи с этим интересно было выяснить причины различной реакционной способности акриловых и метакриловых мономеров, поэтому мы обратились к реакциям их совместной полимеризации.

Очистку АК, метакриловой кислоты (МАК), МА, ММА проводили двукратной перегонкой в вакууме с отбором фракций, соответствующих температурам кипения чистого вещества; АА и МАА дважды перекристаллизовывали из бензольного раствора. Во всех экспериментах по сополимеризации использовали 17%-ные растворы мономеров в спирте в различных весовых соотношениях. Растворение мономеров в этаноле проводили при комнатной температуре, затем быстро замораживали погружением образцов в жидкий азот. Для анализа фазового состояния исследуемых систем и изучения кинетики полимеризации и сополимеризации при различных температурах использовали, как и ранее [3–5], дифференциальный сканирующий калориметр и радиоспектрометр ЭПР-2 ИХФ. Облучение образцов проводили в жидком азоте на γ -источнике Co^{60} дозой 15 Мрад; $I=5 \text{ Мрад/час}$. При исследовании кинетики гибели радикалов и структуры спектров ЭПР терmostатирование образцов осуществляли непосредственно в резонаторе ЭПР в струе паров азота. Выход полимера определяли гравиметрически.

На рис. 1 показаны калориметрические кривые размораживания необлученных и облученных растворов АК и МАК, а также их смесей в различных исходных соотношениях. В необлученных растворах (кривая 1) при температуре стеклования $T_c=102$ происходит расстекловывание (ступенька на калориметрической кривой), и система переходит в переохлажденное жидкое состояние. При дальнейшем нагревании ни один из компонентов смеси не выделяется в отдельную фазу; раствор, не кристаллизуясь, переходит в термодинамически стабильную жидкость. Такая же картина наблюдается и для других растворов акриловых и метакриловых мономеров [3–5] и их смесей при 17 вес.% спирта.

Для облученных растворов всех исследованных мономеров и их смесей в области расстекловывания наблюдается тепловыделение, связанное с полимеризацией [3–5]. Как уже отмечалось, предельный выход полимера для АК, АА, МА достигает $\sim 80\%$, а для МАК, МАА, ММА всего лишь 3–5%.

Для примера на рис. 1 показаны калориметрические кривые размораживания растворов АК (кривая 2) и МАК (кривая 6). Резкое различие в скоростях полимеризации акриловых и метакриловых мономеров нельзя объяснить различием в эффективности зарождения полимерной цепи, так как для всех исследованных мономеров концентрации зародившихся олигомерных активных центров R_{ol} оказались близки и составили: $R_{ol} \approx 0,5 R_0$ (R_0 — общая концентрация радикалов) [5]. Столь резкая разница в выходе полимера для акриловых и метакриловых мономеров связана, по-видимому, с процессами роста и обрыва полимерных цепей [5]. Действительно, как видно из рис. 2 и данных работы [5], в области температур, где наблюдается интенсивная полимеризация, растущие полимерные радикалы АК (а также АА и МА [5]) не рекомбинируют, и полимеризация протекает практически без обрыва. Малая трансляционная подвижность растущих полимерных цепей связана со специфическим взаимодействием макрорадикала с молекулами спиртовой матрицы. При этом концевые радикалы растущей полимерной цепи за счет взаимодействия с матрицей находятся в специфической неравновесной конформации [6] с углом $\varphi \approx 75^\circ$ между осью орбитали неспаренного электрона и проекцией $R-C_\beta$ -связи на плоскость, перпендикулярную $C_\beta-C_\alpha$ -связи, так что расщепления на β -протонах составляют $\Delta H_b = \Delta H_a = 18,5$, $\Delta H_b = 40 \text{ э}$, а спектр ЭПР состоит из дублета триплетов с соотношением интенсивностей 1:2:2:2:1. При температуре выше 120° К и уменьшении вязкости раствора, когда полимерная цепь приобретает возможность трансляционных перемещений, регистрируемых методом ЭПР по рекомбинации макрорадикалов, она, по-видимому, сворачивается, окружает себя полимерными звеньями, и радикалы принимают обычную для полимерной матрицы конформацию с углом $\varphi = 15^\circ$ и дают триплетный спектр ЭПР [6, 7].

Для МАК (рис. 2) и ее производных [5] в этих условиях также эффективно происходит зарождение олигомерных активных центров $R_{\text{ол}} \approx 0,5R_0$. Однако образующиеся олигомерные радикалы не стабилизируются и быстро рекомбинируют. Исследование сверхтонкой структуры спектров ЭПР показало, что радикалы растущей полимерной цепи при этом находятся в обычной равновесной конформации [5, 7]. Наличие CH_3 -группы вблизи реакционного центра, по-видимому, препятствует взаимодействию растущего макрорадикала с молекулами спиртовой матрицы, что приводит к росту вероятности его обрыва и снижению выхода полимера. В случае же

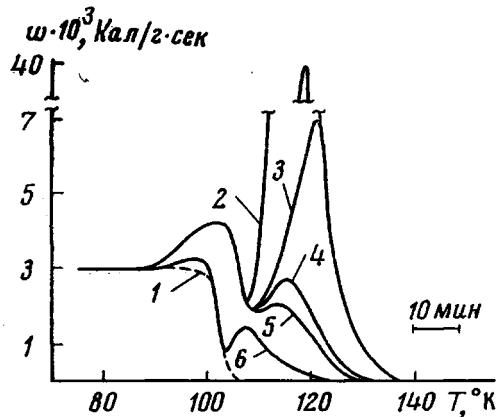


Рис. 1

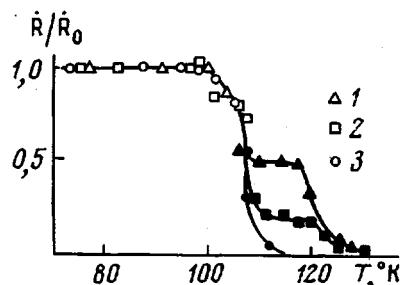


Рис. 2

Рис. 1. Калориметрические кривые разогрева необлученных (1) и γ -облученных растворов АК (2) и МАК (6) и их смесей: 3 – 2,5, 4 – 7, 5 – 50% МАК по отношению к АК

Рис. 2. Изменение стационарной концентрации радикалов R^*/R_0 с температурой в γ -облученных при 77° К 17%-ных спиртовых растворах: 1 – АК ($D=2$ Мрад, $R_0 \approx 3 \cdot 10^{-18} \text{ e}^{-1}$); 3 – МАК ($D=15$ Мрад, $R_0 \approx 3,2 \cdot 10^{19} \text{ e}^{-1}$); 2 – смеси 2,5% МАК по отношению к АК в исходном растворе. Тёмные точки соответствуют концентрации зародившихся полимерных цепей

АК, АА, МА взаимодействие макрорадикала с молекулами матрицы приводит к появлению черавновесной конформации и стабилизирует растущую полимерную цепь. По-видимому, с макрорадикалом ассоциируют спиртовые молекулы, и «шуба» из этих молекул препятствует его трансляционным перемещениям и гибели.

Исследование процессов низкотемпературной сополимеризации показало, что реакция в системах АА–АК, АА–МА, как и в случае индивидуальных мономеров, так же эффективно протекает при 110–120° К после расстекловывания спиртовой матрицы. Пределенный выход достигает $\theta \approx 90\%$, а состав сополимера не зависит от глубины превращения при изменении θ от 1 до 90% и определяется лишь составом исходной смеси мономеров. Поскольку частоты трансляционных перемещений в этих условиях по порядку величин близки к частотам присоединения мономера к активному центру растущей полимерной цепи [3], а время взаимного контакта много больше, чем в газовой и жидкой фазах, рост цепи происходит практически при каждом столкновении реагирующих частиц. Процесс присоединения мономера к активному центру полимерной цепи, по-видимому, контролируется диффузией, и химическая активность не препятствует росту полимерной цепи.

Далее была исследована сополимеризация акриловых и метакриловых мономеров. На рис. 1 в качестве примера приведены калориметрические кривые размораживания облученных ($D=15$ Мрад) растворов смесей АК и МАК. Видно, что незначительные количества МАК резко снижают выход θ и скорость полимеризации w (рис. 3), хотя зародившиеся олигомер-

ные радикалы при этом уже стабилизируются и не рекомбинируют (рис. 2, кривая 2) в области температур, где протекает реакция сополимеризации.

На рис. 4 представлены спектры ЭПР γ -облученного ($D=15 \text{ Mrad}$) образца с концентрацией МАК 2,5% по отношению к АК в смеси. Как видно, основной вклад в общий спектр при 77°K вносят спиртовые радикалы CH_3CHNOH , небольшая доля e_{tr} (стабилизированного электрона), а также радикала CH_3CHCOOH . Спектр радикала $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ из-за малой концентрации МАК в смеси не проявился. При постепенном разо-

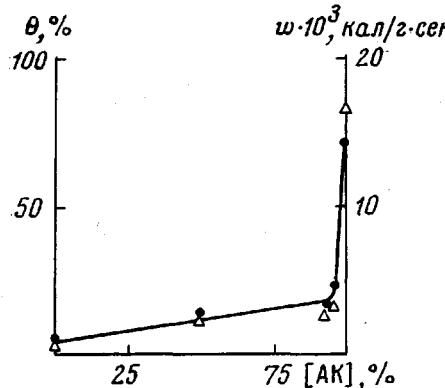


Рис. 3

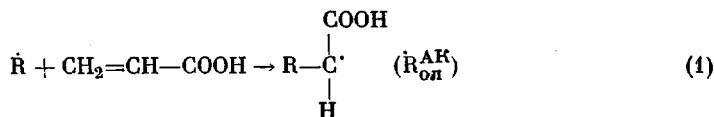
Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации при 117°K и выхода полимера от концентрации АК в исходной смеси АК и МАК в γ -облученном растворе

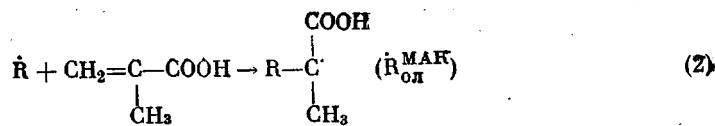
Рис. 4. Изменение спектра ЭПР γ -облученного раствора с температурой: 1 – 77, 2 – 108, 3 – 128°K

треве образца до 108°K вид спектра и общая концентрация радикалов уменьшается примерно на 70% (рис. 2, кривая 2). Спектр ЭПР при этом приобретает вид, показанный на рис. 4 (спектр б) и состоит из пяти хорошо разрешенных компонент с соотношением интенсивностей 1:2:2:2:1 и соответствует, как указывалось выше, спектру ЭПР концевого радикала растущей полимерной цепи АК в неравновесной конформации [6]. Таким образом, основной вклад в суммарный спектр ЭПР вносят зародившиеся олигомерные активные центры АК, а сколько-нибудь заметного образования активных центров МАК в начальный момент полимеризации по спектрам ЭПР не обнаруживается. Однако уже при данной температуре в процессе дальнейшего термостатирования вид спектра начинает непрерывно изменяться и принимать вид, характерный для концевого макрорадикала МАК в обычной стабильной конформации (рис. 4, спектр в) [5, 7]. Сколько-нибудь заметного присутствия в системе растущих полимерных радикалов АК в дальнейшем по спектрам ЭПР не обнаруживается, несмотря на то, что концентрация АК при этом все еще велика (так как $\theta < 20\%$).

Таким образом, на основании полученных данных можно заключить, что в процессе разогрева в системе протекают реакции:

а) инициирование полимеризации и образование олигомерных активных центров



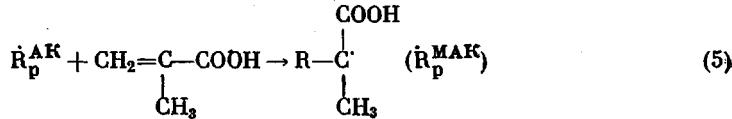
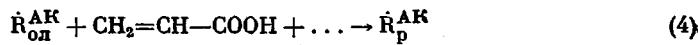


б) образовавшиеся в системе $\dot{R}_{\text{ол}}^{\text{МАК}}$ по реакциям (1), (2) быстро рекомбинируют



При 108°K в системе остаются лишь стабильные $\dot{R}_{\text{ол}}^{\text{АК}}$, а зародившиеся $\dot{R}_{\text{ол}}^{\text{МАК}}$ полностью исчезают по реакции (3). Плато на кривой размораживания $\dot{R}/\dot{R}_0=f(T)$ снижается при наличии в исходном растворе молекул МАК (ср. кривые 1 и 2 на рис. 2). Гравиметрические измерения также свидетельствуют о том, что в образцах, разогретых до 110°K , когда уже прошла стадия зарождения олигомерного активного центра и все радикалы перешли в радикалы растущей полимерной цепи, в системе еще нет высокомолекулярных продуктов (не удается высадить полимер из раствора).

Далее стабилизированные олигомерные радикалы АК $\dot{R}_{\text{ол}}^{\text{АК}}$ продолжают активно расти, присоединяя молекулы АК. При этом к растущей полимерной цепи $\dot{R}_p^{\text{АК}}$ не менее активно присоединяются и молекулы МАК, переводя $\dot{R}_p^{\text{АК}}$ в концевой макрорадикал метакрилатного типа $\dot{R}_p^{\text{МАК}}$



Протекание реакций (4) и (5) происходит без изменения общей концентрации радикалов в образце, и на кривой $\dot{R}/\dot{R}_0=f(T)$ (рис. 2, кривая 2) наблюдается плато в температурном интервале $108-120^{\circ}\text{K}$. Образование $\dot{R}_p^{\text{МАК}}$ в системе резко снижает скорость полимеризации и выход полимера (рис. 1, 4). При этом уже при концентрации МАК $\sim 2,5$ вес. % от АК практически все $\dot{R}_p^{\text{АК}}$ переходят в $\dot{R}_p^{\text{МАК}}$ (см. выше), т. е. присоединение молекул МАК (или ее аналога) к растущей полимерной цепи $\dot{R}_p^{\text{АК}}$ приводит к образованию малоактивного радикала типа $\dot{R}_p^{\text{МАК}}$ и ингибированию реакции полимеризации. Поэтому стационарные концентрации $[\dot{R}_p^{\text{МАК}}] \gg [\dot{R}_p^{\text{АК}}]$ (при $108-120^{\circ}\text{K}$) Столь малая активность $\dot{R}_p^{\text{МАК}}$ в реакции роста цепи связана, по-видимому, со стерическим экранированием неспаренного электрона CH_3 -группой. К такому активному центру ($\dot{R}_p^{\text{МАК}}, \dot{R}_{\text{ол}}^{\text{МАК}}$) затруднено присоединение не только молекулы МАК, но и молекулы АК (а также их ближайших аналогов).

Далее при повышении температуры (и уменьшении вязкости раствора) накопленные по реакции (5) стабильные, неактивные к полимеризации $\dot{R}_p^{\text{МАК}}$ рекомбинируют



и общая концентрация радикалов в образце при $T > 120^{\circ}\text{K}$ падает (рис. 2, кривая 2).

Таким образом, проведение реакций сополимеризации акриловых и метакриловых мономеров позволило стабилизировать активные центры растущей цепи α -метилзамещенных аналогов акриловых мономеров (типа $\dot{R}_p^{\text{МАК}}$) в начальной стадии и проследить за их химической активностью.

Однако такая стабилизация макрорадикалов R_p^{MAK} не связана с различием в длине полимерной цепи. Оценки, проведенные по методу [8], показали, что молекулярные массы полимера как при полимеризации самой МАК, так и при ее сополимеризации с АК в этих условиях (рис. 2, кривые 2, 3) имеют близкие значения. Введение звеньев АК, АА, МА в полимерную цепь резко снижает трансляционную подвижность растущей полимерной цепи (ср. кривые 2 и 3 на рис. 2). Это, по-видимому, связано с тем, что в неравновесной специфической конформации, обусловленной взаимодействием с растворителем, находится не только конечный фрагмент растущего макрорадикала R_p , но и все акрилатные звенья полимерной цепи (как уже предполагалось ранее [3]). Эта «шуба» из спиртовых молекул препятствует трансляционной подвижности и стабилизирует метакрилатный радикал R_p^{MAK} при сополимеризации. Если при 110°К химическая активность АК, АА, МА и их макрорадикалов (типа R_p^{AK}) не лимитирует рост полимерной цепи, то замена в молекуле α -протона на CH_3 -группу приводит к стерическому экранированию активного центра полимерной цепи и снижает его химическую активность. При этом существенно, что введение CH_3 -группы приводит к снижению активности лишь растущего макрорадикала (R_p^{MAK} по сравнению с R_p^{AK}), а не мономерных молекул (типа МАК). Последние беспрепятственно присоединяются своим «хвостом» к «голове» активного центра R_p^{AK} , давая малоактивный радикал R_p^{MAK} .

Таким образом, обнаруженное в работе [5] различие полимеризационной способности акриловых и метакриловых мономеров при низких температурах связано в основном с различной активностью концевых радикалов растущей полимерной цепи. Эффекты экранирования неспаренного электрона CH_3 -группами широко известны и приводят к стабилизации свободных радикалов даже при комнатной температуре в жидкости. Однако наличие в α - положении всего лишь одной метильной группы может приводить к экранированию неспаренного электрона, по-видимому, только при низких температурах. С повышением температуры и интенсивности колебаний CH_3 -группы роль стерического экранирования уменьшается, и активности мономеров будут нивелироваться.

Действительно, в системе, содержащей комплекс бутилметакрилата с $ZnCl_2$ и обладающей более высокой температурой стеклования ($\sim 173^\circ K$), уже наблюдается эффективная пострадиационная полимеризация (при $T > 180^\circ K$) [9].

Авторы выражают благодарность В. И. Гольданскому за постоянный интерес и обсуждение результатов работы.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию:
24 X 1977

Литература

1. Т. Алfreй, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
2. Ф. Вильмайер, Введение в химию и технологию полимеров, Изд-во иностр. лит., 1958.
3. А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Докл. АН СССР, 205, 279, 1972.
4. А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, Высокомолек. соед., Б18, 906, 1976.
5. А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Высокомолек. соед., Б18, 781, 1976.
6. А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, Теоретич. и эксперим. химия, 10, 831, 1973.
7. С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, Е. М. Саминский, Высокомолек. соед., 1, 1374, 1959.
8. А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Авт. свид. 474540, 1975.
9. Г. С. Георгиев, А. М. Каплан, В. П. Зубов, В. Б. Голубев, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Высокомолек. соед., А14, 177, 1972.

**INVESTIGATION OF THE POLYMERIZATION ABILITY
OF ACRYLIC AND METHACRYLIC MONOMERS AT LOW
TEMPERATURES AND THE ACTIVITY OF GROWING
POLYMER CHAIN RADICALS**

Bol'shakov A. I., Mikhailov A. I., Barkalov I. M.

Summary

Polymerization ability of acrylic (acrylic acid, acrylamide, methacrylate) and methacrylic (methacrylic acid, methacrylamide, methyl methacrylate) monomers in a glass-transitting alchehol matrix ($T_g=102^\circ\text{ K}$) at $100-130^\circ\text{ K}$ has been investigated by the ESR and calorimetry methods. The difference in the polymerization ability of acrylic and methacrylic monomers at low temperatures is, mainly, related with different activity of the terminal radicals of growing polymer chains. The substitution of α -proton for CH_3 group in a molecule leads to the steric screening of a polymer chain active center and reduces only the chemical activity of a macroradical. The activity of monomers can not hinder the growth of polymer chain.