

УДК 541(64+515+127)

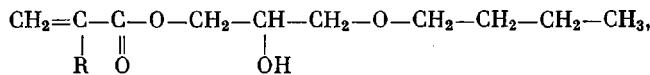
**КИНЕТИКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
АКРИЛОВОГО И МЕТАКРИЛОВОГО ПРОИЗВОДНЫХ  
*n*-БУТИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА. ВЛИЯНИЕ CH<sub>3</sub>-ГРУППЫ  
НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ РАДИКАЛА**

***Васильева И. В., Большаков А. И., Смирнова В. Е.,  
Иванов В. С., Баркалов И. М.***

С помощью калориметрической методики и ЭПР исследована радиационная постполимеризация акрилированного и метакрилированного бутилглицидиловых эфиров при низкой температуре в собственной матрице и в растворах этанола. Показано, что замена  $\alpha$ -водорода в молекуле акрилата на CH<sub>3</sub>-группу приводит к снижению активности растущего макрорадикала за счет экранирующего влияния CH<sub>3</sub>-группы.

Общая скорость радикальной полимеризации определяется реакционной способностью мономера и радикала и связана с электронным строением и особенностями их динамической структуры. При этом влияние реакционной активности мономера и радикала на развитие полимеризации антибатно. Относительную реакционную способность мономеров позволяют оценить константы их сополимеризации со стандартным мономером (обычно стиролом). При этом влияние пространственных факторов, степени сопряжения, донорно-акцепторных свойств заместителей может быть приблизительно учтено при использовании схемы Алфрея — Прайса [1]. Однако выявить истинные кинетические параметры полимеризации таким образом невозможно.

В настоящей работе предпринято количественное исследование с помощью калориметрической методики и ЭПР кинетических параметров радиационной полимеризации эфиров общей формулы



где R=—H (акрилированный бутилглицидиловый эфир (БГЭА)), или —CH<sub>3</sub> (метакрилированный бутилглицидиловый эфир (БГЭМ)). Такие мономеры, представляющие собой продукты акрилирования или метакрилирования эпоксидных соединений, отличаются высокой радиационной чувствительностью и рассматриваются как потенциально пригодные для создания компаундов, покрытий и т. п. [2, 3].

Режим постполимеризации, осуществляемый в данном исследовании, дает возможность разделить стадию образования первичных активных центров и стадию роста полимерных цепей, исключить процессы радиационной деструкции, а при низких температурах получить дополнительную информацию о механизме элементарных актов полимеризации. Исследование полимеризации в стеклообразной спиртовой матрице по сравнению с низкотемпературной полимеризацией мономера в собственной кристаллической матрице приводит к снижению потенциальных барьеров межмолекулярных взаимодействий и позволяет ближе подойти к изучению истинно кинетических параметров полимеризации.

Мономеры синтезировали этерификацией бутилглицидилового эфира в присутствии катализатора FeCl<sub>3</sub> и ингибитора гидрохинона по известной методике метакрилирования эпоксидных соединений [2]. Очищали мономеры двукратной перегонкой

в вакууме с отбором фракций, соответствующих температурам кипения чистых веществ: для БГЭА 80° (0,3 гПа), для БГЭМ 134° (0,13 гПа);  $n_D^{20}$  для БГЭА 1,4480, для БГЭМ 1,4590; ММ, определенные по методу ИТЭК [4], составляют соответственно 200 для  $C_{10}H_{18}O_4$  (вычислено 202) и 214 для  $C_{11}H_{20}O_4$  (вычислено 216).

В качестве стеклюющейся матрицы использовали этанол. Растворение мономера в этаноле проводили при комнатной температуре, образцы дегазировали и быстро замораживали погружением в жидкий азот. Облучение проводили в жидким азоте на  $\gamma$ -источнике  $^{60}Co$  (3,54 ПБк) при мощности поглощенной дозы 20 кГр/ч (2 Мрад/ч). Для исследования кинетики полимеризации применяли, как и ранее [5], калориметрическую методику. Спектры ЭПР регистрировали с помощью стандартного прибора ЭПР-2 ИХФ [6].

Анализ имеющихся в литературе экспериментальных данных показывает, что замена водорода акрилата в  $\alpha$ -положении на метильную группу оказывает незначительное влияние на реакционную способность метакрилатов по сравнению с акрилатами в реакции полимеризации при комнатной температуре. Так, в жидкой фазе для метилакрилата и метилметакрилата константа скорости роста полимерной цепи имеет значение одного порядка, так же как их константы сополимеризации со стиролом [7]. В области же низких и сверхнизких температур полимеризационная способность метакрилатов существенно ниже, чем акрилатов [8]. Это различие в поведении мономеров при комнатной и низких температурах не может быть интерпретировано с точки зрения их электронного строения, но объясняется уменьшением интенсивности колебаний  $CH_3$ -группы и проявлением ее роли в стерическом экранировании [8].

Ранее было показано, что реакции радикальной полимеризации эффективно протекают в переохлажденной жидкости при низких температурах. С переходом системы из твердого стеклообразного состояния в переохлажденную жидкость снижается вязкость среды и подача мономера к активному центру не лимитирует рост полимерной цепи. Однако вязкость переохлажденной жидкости высока и препятствует бимолекулярному обрыву полимерных цепей, обеспечивает развитие реакции по механизму «живых цепей» [5, 8–10]. Это позволяет исследовать полимеризационную способность мономеров и проследить за химической активностью радикалов в реакции роста полимерной цепи.

Как и в работах [8–10], первоначально были проведены исследования 17%-ных растворов БГЭА и БГЭМ в стеклообразной матрице этанола. При быстром охлаждении этих растворов образцы полностью застекловывались и ни один из компонентов смеси не выделялся в собственную фазу. При нагревании (скорость подъема температуры 0,3–0,4 град/мин) наблюдается размягчение твердого стекла ( $T_c \approx 105$  К) («ступенька» на калориметрической кривой) и система переходит в состояние вязкой переохлажденной жидкости (рис. 1). В области температур выше  $T_c$  переохлажденная жидкость при медленном нагревании не кристаллизуется и постепенно переходит в термодинамически стабильное состояние. При этом калориметр не фиксирует каких-либо тепловыделений.

При разогреве предварительно  $\gamma$ -облученных растворов следили за превращением и гибелью радикалов, генерированных при 77 К. Интерпретация спектров ЭПР (рис. 2) показывает, что в процессе радиолиза в системе стабилизируются радикалы этанола  $R_e$ , мономера  $CH_3-\overset{\text{O}}{C}-R'$  ( $R'_M^{BGEA}$ ) или  $CH_3-\overset{\text{O}}{C}(CH_3)-R'$  ( $R'_M^{BGM}$ ) и небольшая доля стабилизированного элек-

трана ( $e_{tr}$ ). Здесь  $R'=-\overset{\text{O}}{C}-O-CH_2-CH_2-O-C_4H_9(-H)$ . При нагревании

в области расстекловывания вид спектра ЭПР (рис. 2) и общая концентрация радикалов (рис. 1) изменяются, и при  $T > T_c$  регистрируются лишь радикалы растущей полимерной цепи  $R_p^{BGEA}$  ( $\sim CH_2-\overset{\text{O}}{C}-R'$ ) (рис. 2, спектр 2 $\alpha$ , 3 $\alpha$ ) и  $R_p^{BGM}$  ( $\sim CH_2-\overset{\text{O}}{C}(CH_3)-R'$ ) (рис. 2, спектр 2 $\beta$ ). Подробная расшифровка подобных макрорадикалов проведена в работе [11] на примере акриловых и метакриловых мономеров (акриловые и метакриловые кислоты, акриламид и метакриламид и др.).

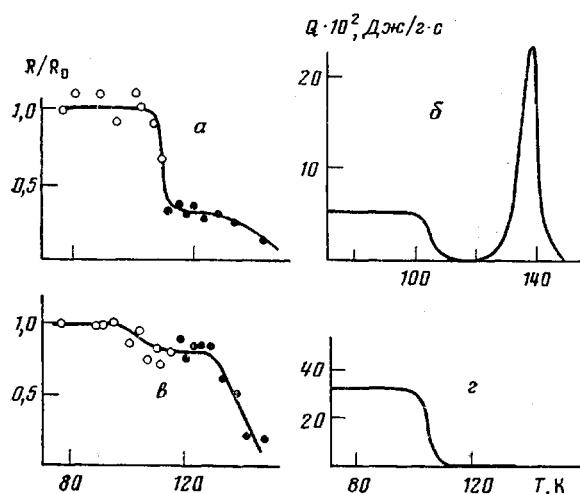


Рис. 1. Изменение стационарной концентрации радикалов  $R/R_0$  с температурой (а) и калориметрическая кривая разогрева (б)  $\gamma$ -облученных при 77 К и дозе ~5 кГр 17%-ных спиртовых растворов БГЭА (а, б) и БГЭМ (в, г). Здесь и далее черные точки соответствуют концентрации зародившихся полимерных цепей  $R_p$

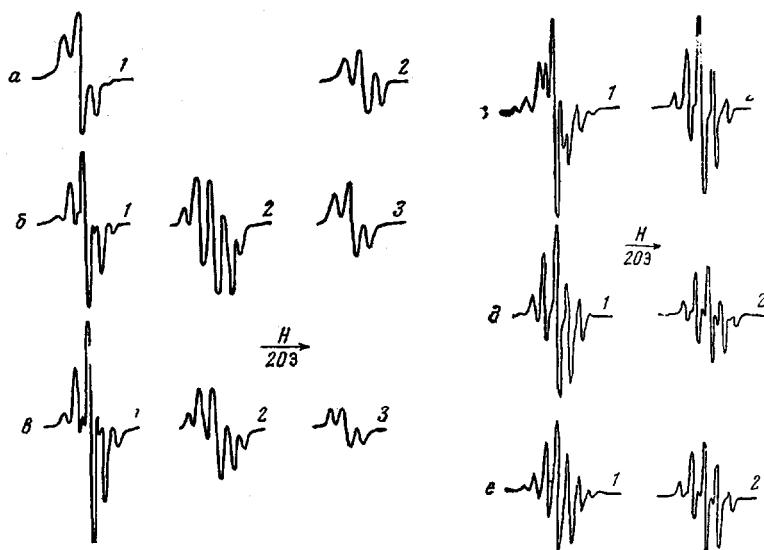


Рис. 2. Изменение спектра ЭПР с температурой для  $\gamma$ -облученного при 77 К и дозе ~5 кГр БГЭА (а-в) и БГЭМ (г-е): а - в массе: 1 - 77, 2 - 158 К; б - 50%-ный раствор в этаноле: 1 - 77, 2 - 140, 3 - 175 К; в - 17%-ный раствор в этаноле: 1 - 77, 2 - 110, 3 - 147 К; г - в массе: 1 - 77, 2 - 175 К; д - 50%-ный раствор в этаноле: 1 - 77, 2 - 143 К; е - 17%-ный раствор в этаноле: 1 - 77, 2 - 123 К

На рис. 1 черными точками отмечены концентрации зародившихся полимерных цепей для БГЭА и БГЭМ. Видно, что относительная концентрация  $[R_p^{\text{БГЭМ}}] \gg [R_p^{\text{БГЭА}}]$  и, следовательно, инициирование полимерной цепи наиболее эффективно протекает для БГЭМ. Этот результат подтверждается лит. данными [7, 12], свидетельствующими о положительном влиянии на реакционную способность метакрилата  $\text{CH}_3$ -группы в  $\alpha$ -положении.

Зародившиеся полимерные цепи для БГЭА и для БГЭМ (рис. 1) при дальнейшем нагревании на ~20° стабильны и не рекомбинируют. Макро-радикалы  $R_p^{\text{БГЭА}}$  при этом эффективно присоединяют молекулы мономера, и калориметрически фиксируется экзотермический пик тепловыделения,

связанный с образованием полимера в системе (рис. 1, б). Выход полимера достигает ~80% при дозе предварительного облучения 5 кГр.

Используя начальный участок калориметрической кривой в условиях безобрывной полимеризации, можно получить температурную зависимость константы скорости роста  $k_p$  полимерной цепи для БГЭА в области температур 120–140 К

$$k_p \approx 80 \exp \left\{ -\frac{10000}{RT} \right\}, \quad \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$$

В отличие от БГЭА для БГЭМ на калориметрической кривой отсутствует экзотермический пик полимеризации при  $T > T_c$  и, следовательно, не происходит роста полимерных цепей. Реакция полимеризации заканчивается, по-видимому, на стадии образования олигомерного активного центра ( $R_{\text{ол}}^{\text{БГЭМ}}$ ), и полимер в системе не образуется.

Можно предположить, что полимеризация БГЭМ затруднена из-за низкой диффузии мономера. Однако в этих же условиях молекулы БГЭА легко подаются к активному центру растущей полимерной цепи, обеспечивая интенсивное протекание полимеризации. Поэтому трудно предположить, что  $\text{CH}_3$ -группа может столь резко снизить трансляционную подвижность мономера. Следовательно, процесс полимеризации БГЭМ лимитируется, по-видимому, низкой реакционностью  $R_{\text{ол}}^{\text{БГЭМ}}$ . При  $T > 130$  К вязкость раствора уменьшается настолько, что становится возможным перемещение олигомерных радикалов и они лишь рекомбинируют.

Таким образом, замена  $\alpha$ -водорода в молекуле БГЭА на  $\text{CH}_3$ -группу приводит к резкому снижению способности радикала к реакции роста полимерной цепи. Различие в эффективности роста полимерных цепей, очевидно, связано со стерическим экранированием активного центра, что представляется более вероятным, нежели снижение активности метакрилатов из-за донорно-акцепторных свойств заместителей, эффекта  $\sigma$ – $\pi$ -сопряжения и др.

С повышением температуры увеличивается интенсивность колебаний  $\text{CH}_3$ -группы, и ее роль в стерическом экранировании должна уменьшаться. Различия же в активностях макрорадикалов будут сближаться. Для выяснения этого была исследована постполимеризация БГЭА и БГЭМ в 50%-ных стеклюющих растворах этанола. В этих условиях размягчение стекла происходит при более высоких температурах ( $T \approx 135$  К), чем для их 17%-ных растворов. Компоненты смеси не выделялись в собственную фазу как при замораживании, так и при медленном нагревании образцов до комнатной температуры.

На калориметрических кривых после расстекловывания предварительно облученных растворов наблюдается тепловыделение, связанное с полимеризацией БГЭА (рис. 3, б) и БГЭМ (рис. 3, г). На рис. 3, а и в представлены кинетические кривые гибели радикалов, накопленных при 77 К, а изменение вида спектра ЭПР для этих систем – на рис. 2. При  $T > T_c$  регистрируются лишь радикалы растущей полимерной цепи ( $R_p^{\text{БГЭА}}$  и  $R_p^{\text{БГЭМ}}$ ), и концентрация их на начальном участке калориметрической кривой практически постоянна. Поэтому можно определить температурные зависимости в области 140–160 К для БГЭА

$$k_p \approx 1,2 \cdot 10^{12} \exp \left\{ -\frac{20000}{RT} \right\}, \quad \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$$

и для БГЭМ

$$k_p \approx 3,0 \cdot 10^{-7} \exp \left\{ -\frac{10000}{RT} \right\}, \quad \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$$

Из сравнения полученных констант при 145 К оказалось, что  $k_p$  для БГЭА в 10<sup>2</sup> раз больше, чем для его метилзамещенного аналога. Это различие также не связано с диффузионной стадией процесса и эффективностью инициирования полимеризации ( $R_{\text{ол}} \approx 0,8 R_0$  для обоих мономеров).  $\text{CH}_3$ -группа все еще затрудняет присоединение мономера к макрорадикалу,

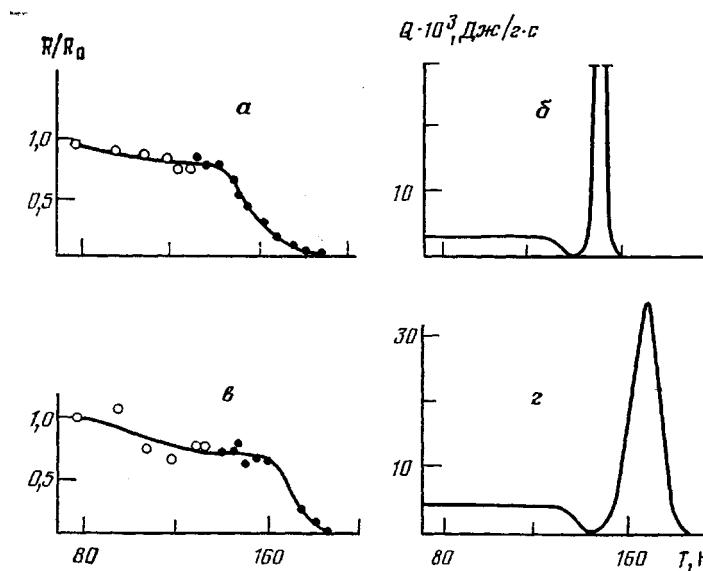


Рис. 3. Изменение стационарной концентрации радикалов с температурой (а, б) и калориметрические кривые разогрева (б, г)  $\gamma$ -облученных при 77 К и дозе ~5 кГр 50%-ных растворов в этаноле БГЭА (а, б) и БГЭМ (в, г)

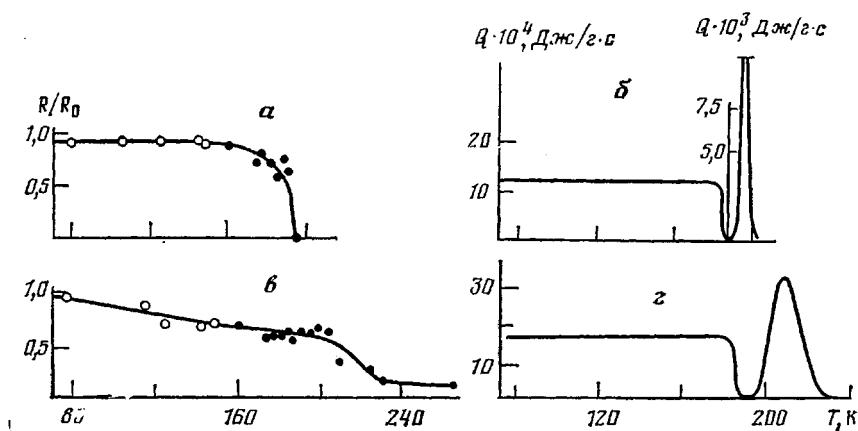


Рис. 4. Изменение стационарной концентрации радикалов с температурой (а, б) и калориметрические кривые разогрева (б, г)  $\gamma$ -облученных при 77 К и дозе ~0,5 кГр БГЭА (а, б) и БГЭМ (в, г)

но ее роль в стерическом экранировании уже не только эффективна, как в области более низких температур (при  $T < 145$  К).

Далее была исследована постполимеризация этих мономеров в собственной стеклообразной матрице. Калориметрические исследования показали, что при быстром замораживании и медленном нагревании образцы не кристаллизуются. Расстекловывание образца и переход системы в состояние переохлажденной жидкости происходит при еще более высоких температурах ( $\approx 185$  К), чем для 5%-ных растворов мономеров в этаноле (рис. 4, г). Зарождение полимерной цепи и образование  $R_{\text{оп}}$  происходит при температуре на 20–25° более низкой, чем расстекловывание матрицы (рис. 2, а и в), но интенсивное протекание реакции наблюдается лишь после размягчения твердого стекла (рис. 4), когда подвижность мономерных молекул достаточна для интенсивного роста полимерной цепи.

Данные этого рисунка позволяют определить температурные зависимости  $k_p$  в области 185–230 К для БГЭА

$$k_p \approx 3,5 \cdot 10^{19} \exp \left\{ -\frac{34000}{RT} \right\}, \quad \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$$

и для БГЭМ

$$k_p \approx 10^{-6} \exp \left\{ -\frac{10000}{RT} \right\}, \quad \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$$

Сравнение констант скоростей роста полимерной цепи при 190 К показало, что  $k_p$  — величины одного порядка и, следовательно,  $\text{CH}_3$ -группа уже не оказывает заметного влияния на полимеризационный процесс.

Аномально высокие значения энергии активации и предэкспоненциального множителя для  $k_p$  связаны, по-видимому, с компенсационным эффектом.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что  $\text{CH}_3$ -группа и вызываемые ею стерические затруднения оказывают сильное влияние на полимеризационный процесс в области низких температур. Замена  $\alpha$ -водорода в молекуле акрилата на  $\text{CH}_3$ -группу приводит к снижению активности растущего макрорадикала, а не мономерных молекул. Метильная группа, по-видимому, блокирует неспаренный электрон и тем самым затрудняет присоединение мономерных молекул к метакрилатному макрорадикалу при низких температурах. С повышением температуры и увеличением интенсивности колебаний  $\text{CH}_3$ -группы ее роль в стерическом экранировании радикала падает и активность радикалов растущей полимерной цепи ( $R_p^{\text{БГЭМ}}$  и  $R_p^{\text{БГЭМ}}$ ) сближаются.

В экспериментальной части работы принимала участие Л. Е. Кашемирова.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Алфрей Т., Борер Дж., Марк Г. Сополимеризация. М.: Изд-во иностр. лит., 1953, с. 71.
2. Смирнова В. К., Васильева И. В., Абаренкова Н. Н., Блахман Е. М., Иванов В. С. В кн.: Синтез и химические превращения полимеров. Л.: Изд-во ЛГУ, 1979, вып. 2, с. 411.
3. Schroeter S. H. Ann. Rev. Mater. Sci., 1975, v. 5 p. 115.
4. Иванов В. С., Смирнова В. К., Шагов В. С. Руководство к практическим работам по химии полимеров. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982, с. 128.
5. Баркалов И. М., Кирюхин Д. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 729.
6. Семенов А. Г., Бубнов Н. Н., Приборы и техника эксперимента, 1959, № 1, с. 92.
7. Бадасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 119, 122, 211.
8. Barkalov I. M., Bolshakov A. I., Nichailov A. I. Europ. Polymer. J., 1981, v. 17, № 7, p. 773.
9. Большаков А. И., Михайлов А. И., Баркалов И. М., Гольданский В. И. Докл. АН СССР, 1972, т. 205, № 2, с. 379.
10. Большаков А. И., Михайлов А. И., Баркалов И. М., Гольданский В. И. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 19, № 10, с. 781.
11. Большаков А. И., Михайлов А. И., Баркалов И. М. Ж. теор. и эксперим. химии, 1973, т. 9, № 6, с. 831.
12. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971, с. 292.

Отделение Института химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
10.V.1983

Ленинградский государственный  
университет им. А. А. Жданова

#### KINETICS OF LOW-TEMPERATURE POLYMERIZATION OF ACRYLIC AND METHACRYLIC DERIVATIVES OF *n*-BUTYLGlycidyl ESTER. EFFECT OF $\text{CH}_3$ GROUP ON REACTIVITY OF RADICALS

Vasil'eva I. V., Bol'shakov A. I., Smirnova V. K.,  
Ivanov V. S., Barkalov I. M.

#### Summary

Radiation-induced postpolymerization of acrylated and methacrylated butylglycidyl esters at low temperature in own matrix and in ethanol solutions has been studied by calorimetry and ESR methods. The change of  $\alpha$ -hydrogen on the acrylate molecule by  $\text{CH}_3$  group is shown to result in decrease of activity of propagating macroradical due to the shielding effect of  $\text{CH}_3$  groups.