

УДК 541.64:547.315

© 1990 г. А. И. Большаков, Д. А. Гордон, А. И. Михайлов,
И. М. Баркалов

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ МОНОМЕРОВ В СТЕКЛЮЩИХСЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Исследованы полимеризация и сополимеризация ацетиленовых мономеров в органических растворителях, стеклющихся при низких температурах, и выяснены причины их низкой полимеризационной способности. Показано, что малые выходы и низкая молекулярная масса образующегося полимера связаны с инактивацией растущих макрорадикалов в процессе их взаимодействия с сопряженной системой уже образовавшегося полимера, а также с эффективной гибелью и стерическим экранированием активных центров полимеризации.

Исследование полимеризации ацетиленовых мономеров представляет большой интерес в связи с проблемой получения высокомолекулярных полимеров с полисопряженной структурой. Проведение процесса радикальной полимеризации при обычных условиях, как правило, приводит к образованию полимера с незначительным выходом и низкой молекулярной массой. Предполагают [1], что активность макрорадикалов быстро уменьшается при их росте из-за делокализации электрона по цепи сопряжения, поэтому присоединение мономера к полимерной цепи заканчивается на ранней стадии процесса. Однако низкая молекулярная масса и малый выход образующегося полимера могут быть связаны не только со спецификой роста, но и с особенностями реакций инициирования, взаимодействия и обрыва растущих полимерных цепей.

При проведении низкотемпературной постполимеризации в вязкой переохлажденной жидкости, образующейся при расстекловывании матрицы, удается разделить и отдельно изучить стадии радиолиза, инициирования, роста и обрыва полимерных цепей [2, 3]. Поэтому для выяснения причин низкой полимеризационной способности ацетиленовых мономеров в настоящей работе исследована их полимеризация в матрицах, стеклющихся при низких температурах.

Очистку пропаргиловой кислоты (ППК) ($T_{кпп}=417$ К) и пропаргилового спирта (ППС) ($T_{кпп}=388$ К) осуществляли перегонкой при атмосферном давлении. Акриловую кислоту (АК) очищали двойной перегонкой под вакуумом. Этанол специальной очистки не подвергали. Фазовый анализ и исследование кинетики полимеризации проводили калориметрическим методом [4]. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре ЭПР-2 (ИХФ АН СССР) при СВЧ-мощности $\sim 10^{-4}$ Вт. Для калориметрических и ЭПР-исследований мономер или его раствор помещали в стеклянную кювету, дегазировали на вакуумной установке и запаивали. Образцы облучали γ -лучами ^{60}Co в сосуде с жидким азотом при мощности дозы 50 кГр/ч. Выход полимера определяли калориметрическим и гравиметрическим методами. Отделение полимера от непрореагированного мономера и этианола проводили на вакуумной установке.

При полимеризации мономеров в вязкой переохлажденной жидкости диффузия молекул мономера не лимитирует рост полимерной цепи, а гибель растущих макрорадикалов затруднена из-за их низкой трансляционной подвижности — в результате реакция протекает практически без обрыва. Это обстоятельство позволяет, используя методы ЭПР и калориметрии, исследовать реакционную способность растущих макрорадикалов [2, 3].

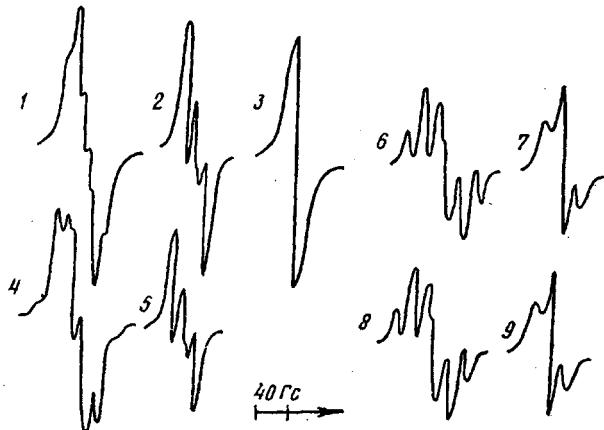


Рис. 1. Спектры ЭПР γ -облученных образцов ППС ($D=350$ кГр) при 77 (1), 133 (2), 150 К (3); 25%-ного раствора ППС в этаноле ($D=350$ кГр) при 77 (4), 112 К (5); 25%-ного раствора в этаноле ППС с АК при соотношении АК : ППС = 0,70 ($D=20$ кГр) при 122 (6), 130 К (7); 25%-ного раствора в этаноле ППК с АК при соотношении АК : ППК = 0,17 ($D=20$ кГр) и температуре 110 (8) и 130 К (9)

В настоящей работе изучали постполимеризацию стеклющихся образцов ППС и растворов ППС и ППК в этаноле. Охлаждение исследуемых систем до 77 К и последующее их нагревание до комнатной температуры не приводит к кристаллизации и выделению мономеров в собственную фазу, и на калориметрических кривых нагревания наблюдается лишь «ступенька», связанная с изменением теплоемкости при переходе системы из стеклообразного состояния в переохлажденную жидкость.

Активные центры для постполимеризации получали γ -облучением при 77 К. Оказалось, что концентрация стабилизированных радикалов R_0 для всех исследованных систем, измеренная при дозе 20 кГр, $\sim 10^{18}$ см⁻³, следовательно, в дальнейшем нельзя связывать различия в кинетике постполимеризации с различиями в выходе радикалов.

Подробная интерпретация спектров ЭПР радикалов, образующихся при полимеризации ацетиленовых мономеров (*n*-диэтилбензола (ДЭБ), фенилацетилена, толана) проведена в работах [5–7]. Показано, что при их низкотемпературной полимеризации реакция зарождения полимерной цепи идет непосредственно при 77 К. При нагревании образцов происходит присоединение молекул мономера к образующемуся олигомерному активному центру. В спектре ЭПР в интервале температур 77–230 К регистрируется дублет с расщеплением (в случае *n*-ДЭБ) $\Delta H \approx 26$ Гс, обусловленный локализацией неспаренного электрона на конечном звене макромолекулы и взаимодействием его с протоном этого звена. Локализация неспаренного электрона, как предполагается, происходит из-за ортогональности плоскости p_{xy} -орбитали электрона, образующегося при раскрытии тройной связи, к сопряженным p_z -орбиталью. При повышении температуры в результате взаимодействия цепей (т. е. присоединения линейных макрорадикалов к сопряженным двойным связям уже образовавшегося полимера) дублетный спектр ЭПР переходит в синглэт с $\Delta H \approx 10$ Гс. Неспаренный электрон при этом переходит на сопряженную p_z -орбиталь, и образуется обычный полиеновый радикал с делокализацией неспаренного электрона по системе сопряжения. Такой радикал и наблюдали ранее [1] при $T \approx 300$ К, когда реакции роста и взаимодействия цепей были не разделены.

Из рис. 1 (спектры 1, 4) видно, что инициирование полимеризации ППС (аналогично и для ППК) происходит уже при 77 К в процессе γ -облучения образцов, так как в спектрах ЭПР присутствуют компоненты дублета с $\Delta H \approx 30$ Гс, указывающие на образование в системе линейного макрорадикала [5]. Несколько большее значение расщепления $\Delta H \approx 30$ Гс для ППС по сравнению с наблюдаемым для *n*-ДЭБ ($\Delta H \approx 26$ Гс)

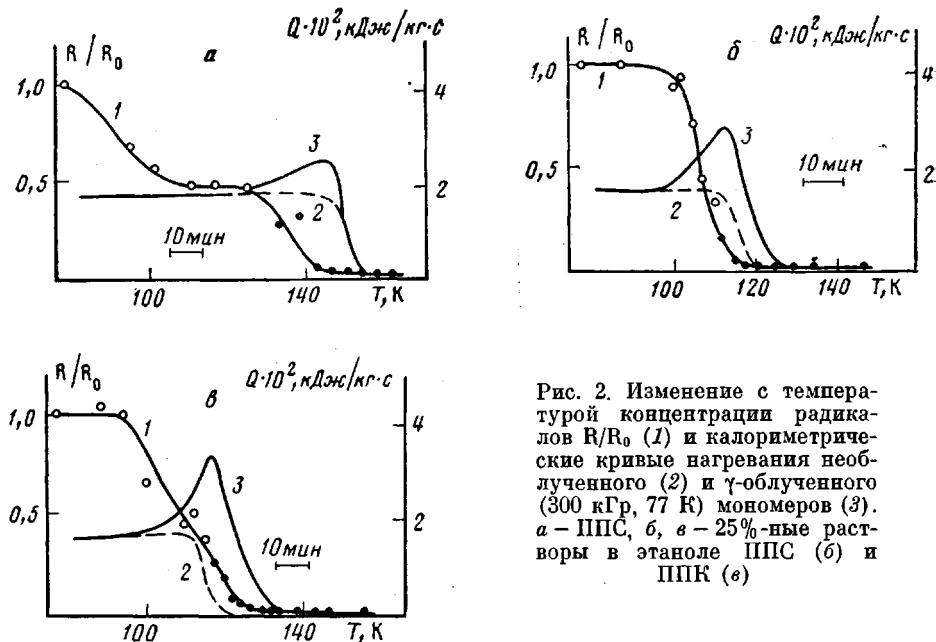


Рис. 2. Изменение с температурой концентрации радикалов R/R_0 (1) и калориметрические кривые нагревания необлученного (2) и γ -облученного (300 кГр, 77 К) мономеров (3).
 а – ППС, б, в – 25%-ные растворы в этаноле ППС (б) и ППК (в)

связано, по-видимому, с делокализацией неспаренного электрона на фенильном кольце в радикале *n*-ДЭБ. Из-за диффузионных затруднений реакция полимеризации ППС и ППК при 77 К заканчивается на стадии образования олигомерного активного центра, поскольку при быстром нагревании (~ 600 К/мин) предварительно облученных образцов до комнатной температуры образование полимера в системе практически не наблюдается (выход $< 0,05\%$). Основное количество полимера (1–5%) образуется при медленном нагревании в области расстекловывания (рис. 2), когда увеличивается подвижность реагирующих частиц.

Таким образом, данные исследований низкотемпературного радиолиза свидетельствуют о том, что ацетиленовые мономеры и радикалы, возникшие на их основе, химически активны к реакциям зарождения и продолжения цепи, и малые выходы полимера, по-видимому, нельзя связывать с низкой эффективностью инициирования полимеризации.

В процессе разогревания облученного ППС вид спектра ЭПР (рис. 1, спектры 1–3) и общая концентрация радикалов (рис. 2, а, кривая 1) непрерывно изменяются. Из сопоставления данных ЭПР с калориметрическими исследованиями (рис. 2, а) видно, что при $T \sim 140$ –145 К, когда скорость полимеризации максимальна, в системе регистрируются лишь радикалы растущей полимерной цепи. При этом спектр ЭПР (рис. 1, спектр 2) в основном представляет собой дублет с $\Delta H \approx 30$ Гц, соответствующий линейному макрорадикалу R_p . При 145–150 К, когда скорость полимеризации начинает убывать (рис. 2, а, кривая 3), в спектре ЭПР преимущественно регистрируется синглет с $\Delta H \approx 10$ Гц (рис. 1, спектр 3), присущий, как отмечено выше, разветвленному макрорадикалу R_s , с делокализацией неспаренного электрона по цепи сопряжения. Поскольку наблюдается эффективный переход R_p в R_s при концентрации мономера, много большей ($\sim 10^2$ раз) концентрации образовавшихся двойных связей полимера, следует предположить, что в системе более эффективно протекает реакция взаимодействия растущих макрорадикалов R_p с двойными связями уже образовавшегося полимера ($R_p + \Pi \rightarrow R_s$), чем дальнейший рост R_p ($R_p + M \rightarrow R_p$).

При переходе к 25%-ным растворам ППС и ППК в этаноле наблюдается аналогичная картина. Из сопоставления кривых гибели радикалов и калориметрических данных (рис. 2, б, в) видно, что скорость полимеризации возрастает в области температур, где наблюдается эффективная гибель мономерных радикалов и олигомерных активных центров поли-

меризации. При этом изменяется и вид спектров ЭПР. При 112 К для ППС и 119 К для ППК (когда скорость полимеризации достигает максимума) в системе присутствуют лишь радикалы растущих полимерных цепей (обозначенные на рис. 2, б, в залитиенными точками). В спектре ЭПР в основном регистрируется дублет, соответствующий R_p , и незначительная доля R_s (рис. 1, спектр 5).

Спад скорости полимеризации, как видно, не связан с эффективной гибелью образовавшихся макрорадикалов и резким уменьшением концентрации мономера (выход полимера не превышает 5%). При температурах, когда скорость полимеризации понизилась до нуля, в системе еще регистрируются R_p , но к ним не присоединяются молекулы мономера. Спад скорости полимеризации наблюдается, когда система начинает переходить из твердого стеклообразного состояния в переохлажденную жидкость (рис. 2, б, в). Молекулярная подвижность при этом увеличивается, и радикалы растущей полимерной цепи R_p получают возможность образовывать глобулы и окружать себя полимерными звеньями. Происходит, по-видимому, стерическая изоляция активного центра, и присоединение мономера к полимерной цепи затрудняется. Макрорадикалы поэтому теряют полимеризационную способность на ранней стадии процесса и при повышении температуры медленно рекомбинируют. С этим, по-видимому, и связан малый выход полимера и его низкая молекулярная масса. Полимер, выделенный после проведения постполимеризации, представляет собой маслянистую жидкость коричневого цвета, что указывает на низкую молекулярную массу и наличие полисопряженной системы в образовавшемся полимере. Степень полимеризации, полученная из данных ЭПР и измерения выхода полимера, составляет ~ 10 .

В связи с изложенным выше торможение полимеризации ацетиленовых мономеров можно связать с уменьшением концентрации растущих макрорадикалов R_p , стерическим экранированием активного центра и переходом их в неактивную форму R_s в процессе взаимодействия цепей.

При полимеризации ацетиленовых мономеров в спиртовых растворах (в отличие от полимеризации чистых мономеров) не наблюдается полного перехода R_p в R_s и в спектре ЭПР (рис. 1, спектр 5) не происходит каких-либо изменений до окончательной гибели радикалов. Такое различие связано, вероятно, со специфическим взаимодействием растворителя с образующимся полимером и его ролью в формировании глобулярной структуры полимерных цепей и, следовательно, в стерическом экранировании активного центра в радикале R_p .

Для выяснения относительной активности исследовали сополимеризацию ацетиленовых мономеров с акриловой кислотой. При сополимеризации акриловых мономеров в вязком переохлажденном растворе этанола образуются статистические сополимеры, состав которых определяется не относительной реакционной способностью, а регулируется изменением исходного соотношения мономеров [8]. Постполимеризация АК в стеклющемся растворе этанола протекает в режиме безобрывного роста полимерных цепей при концентрации зародившихся полимерных цепей $R_p \approx 0,5 R_0$. Выход полимера достигает $\sim 85\%$ [2]. Добавление ППК или ППС в спиртовой раствор АК приводит к снижению скорости полимеризации и уменьшению выхода полимера (рис. 3). Причем выход полимера линейно уменьшается с увеличением концентрации ППК по отношению к АК. В растворах смеси АК с ППС в этаноле ППС гораздо сильнее ингибирует полимеризацию и заметное увеличение выхода сополимера наблюдается лишь при относительной концентрации ППС $\leq 30\%$, когда на одну молекулу АК приходится меньше одной молекулы ППС.

Изменение с температурой концентрации заготовленных при 77 К радикалов и калориметрические кривые постполимеризации в 25%-ных стеклющихся растворах этанола АК с ППС и АК с ППК при исходном соотношении сомономеров АК : ППС = 0,70 и АК : ППК = 0,17 приведены на рис. 4. Изменение вида спектров ЭПР с температурой для этих систем представлено на рис. 1. Видно, что интенсивный рост полимерных цепей происходит, когда в системе присутствуют макрорадикалы с концевым

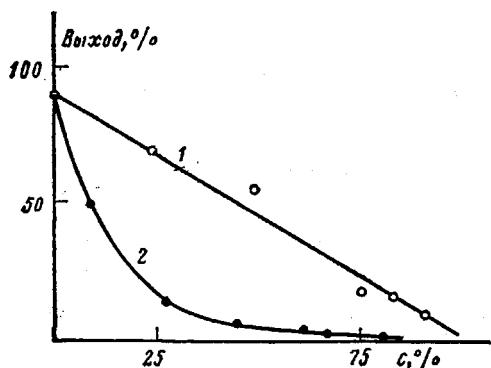


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость выхода полимера от концентрации с ППК (1) и ППС (2) в смеси с АК для 25%-ных растворов в этаноле

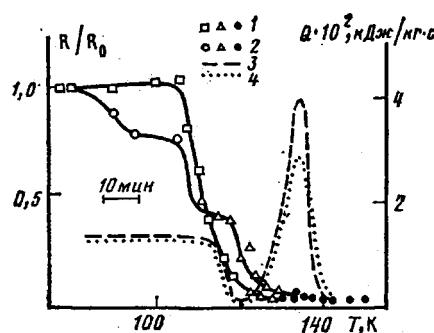


Рис. 4

Рис. 4. Изменение с температурой концентрации радикалов R/R_0 (1, 2) и калориметрические кривые нагревания (3, 4) γ -облученных ($D=20$ кГр, 77 К) 25%-ных спиртовых растворов АК с ППС (1, 4), АК с ППК (2, 3) при соотношении АК : ППС = 0,70 и АК : ППК = 0,17

фрагментом АК R_p^{AK} (рис. 1, спектры 6 и 8), обозначенные на рис. 4 треугольниками. При полимеризации АК и других акрилатов в растворе этанола в этих же условиях наблюдали такой же спектр ЭПР растущих макрорадикалов. Подробная расшифровка спектров ЭПР указанных радикалов находящихся в специфической неравновесной конформации, приведена в работе [9]. С повышением температуры наблюдали трансформацию спектра ЭПР в результате конформационных изменений в макрорадикале. Макрорадикалы принимали обычную равновесную конформацию, и спектр ЭПР, представляющий собой пять линий с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 2 : 2 : 1 ($\Delta H \approx 19$ Гц), переходил в триплет ($\Delta H \approx 21$ Гц; соотношение интенсивностей близко к 1 : 2 : 1).

В данном случае при нагревании до 130 К макрорадикалы с концевым фрагментом АК R_p^{AK} принимают также обычную равновесную конформацию и спектр ЭПР переходит в триплет (рис. 1, спектры 7 и 9). Однако в центре спектра регистрируется узкая линия (синглет, $\Delta H \approx 10$ Гц), соответствующая разветвленному макрорадикалу R_s . На кривой гибели радикалов (рис. 3) этот переход обозначен темными точками.

Концентрация радикалов, участвующих в образовании основного количества полимера R_p^{AK} , $\approx 0,1$ (рис. 3), что существенно меньше, чем при гомополимеризации АК ($R_p^{AK} \approx 0,5 R_0$) в данных условиях. Переход R_p^{AK} в R_s , как видно из спектров ЭПР (рис. 1), не осуществляется полностью, и спектр ЭПР при $T > 130$ К представляет собой суперпозицию спектров ЭПР этих макрорадикалов.

Образование R_s свидетельствует о том, что в процессе роста полимерной цепи происходит образование блоков с системой сопряжения. Следовательно, ацетиленовые мономеры быстрее, чем АК, присоединяются к растущей полимерной цепи. Образование полисопряженной системы и последующее взаимодействие R_p с этой системой приводят к убыли активных макрорадикалов R_p^{AK} в результате перехода их в неактивную форму R_s . При этом, как видно из рис. 3, наблюдается и спад скорости полимеризации. Об образовании блоков сопряжения свидетельствует также и желтая окраска полимера, выделенного после завершения полимеризации.

В спектрах ЭПР не присутствует компонент дублета с $\Delta H \approx 30$ Гц, соответствующий растущему радикалу ацетиленового мономера с локализацией неспаренного электрона на конечном звене макромолекулы. Эти радикалы, по-видимому, активно присоединяют молекулы мономеров и не стабилизируются в системе.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что ацетиленовые мономеры имеют высокую активность в реакциях

инициирования и роста полимерной цепи. Низкая же полимеризационная способность связана с инактивацией растущих макрорадикалов R_p в процессе их взаимодействия с образующейся системой сопряжения, а также с их эффективной гибелю и стерическим экранированием активных центров. При проведении полимеризации и сополимеризации ацетиленовых мономеров для получения полимера с большим выходом и высокой молекулярной массой необходимо избегать таких явлений. Это, по-видимому, возможно осуществить путем иммобилизации растущего макрорадикала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин А. А. // Химия и технология полимеров. 1960. № 7. С. 139.
2. Большаков А. И., Михайлов А. И., Баркалов И. М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 8. С. 1820.
3. Barkalov I. M., Bolshakov A. I., Mikhailov A. I. // Europ. Polymer J. 1981. V. 17. P. 773.
4. Баркалов И. М., Кирюхин Д. П. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 723.
5. Гордон Д. А., Мигунова И. И., Михайлов А. И. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 213. № 2. С. 368.
6. Гордон Д. А., Михайлов А. И. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 8. С. 1663.
7. Гордон Д. А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1976. 136 с.
8. Большаков А. И., Михайлов А. И., Баркалов И. М. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 241. № 6. С. 1355.
9. Большаков А. И., Михайлов А. И., Баркалов И. М. // Теорет. и эксперим. химия. 1973. Т. 9. № 36. С. 831.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
26.01.89

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

LOW-TEMPERATURE POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF ACETYLENE MONOMERS IN VITRIFICATING ORGANIC SOLVENTS

Summary

Polymerization and copolymerization of acetylene monomers in organic solvents vitrifying at low temperatures have been studied and the reasons of the low polymerizational activity of these monomers have been elucidated. Low yields and MM of the formed polymer are shown to be related with deactivation of growing macroradicals as a result of their interaction with the conjugated system of the polymer being formed and with effective disappearance and steric shielding of active centres of polymerization.