ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А)34 1992 № 5

УДК 541.64:547.39

© 1992 г. А. И. Большаков, С. И. Кузина, И. М. Баркалов

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ КРОТОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Исследована полимеризация и сополимеризация кротоновой кислоты в области 77–350 К. При температурах ниже 165 К кротоновая кислота не присоединяется к радикальным активным центрам роста полимерной цепи. Низкая активность мономера связана с тем, что группа CH_3 экранирует двойную связь и препятствует присоединению кислоты к радикалу. В области температур выше 165 К она присоединяется к радикалам роста полимерной цепи других мономеров (например, акрилатов) при их совместной полимеризации. Однако образующийся при этом радикальный активный центр кротоновой кислоты из-за стерических затруднений, создаваемых группами CH_3 и COOH, обладает низкой активностью.

При исследовании низкотемпературной полимеризации стирола [1], винилпирролизона [2], акриловых и метакриловых мономеров [3, 4] было установлено, что заместители в α-положении к двойной связи мономера в результате экранирования неспаренного электрона в растущем макрорадикале создают стерические затруднения в реакции присоединения мономера к макрорадикалу и тормозят процесс роста полимерной цепи. Реакционная способность этих мономеров достаточно высока и они эффективно присоединяются к радикалам при инициировании полимеризации и росте полимерной цепи.

В зависимости от строения мономера процесс полимеризации может полностью определяться только активностью самого мономера. В настоящей работе изучена полимеризация и сополимеризация кротоновой кислоты (КК) и выяснено влияние группы CH_3 на активность мономера и его радикала в реакции полимеризации.

Очистку КК проводили перекристаллизацией из водного раствора, акриловую кислоту (АК) и метилакрилат (МА) очищали вакуумной перегонкой. Этанол, глицерин и ДМФА специальной очистке не подвергали. Калориметрические и ЭПР-исследования проводили по методике [1–5]. ИК-спектры снимали на приборе «Perkin – Elmer», для чего пленки исследуемых полимеров готовили на стекле из NaCl. Облучение образцов проводили на γ-источнике ^{60}Co при мощности дозы 100 кГр/ч и 77 К.

При исследовании радиационной полимеризации чистой КК в области 77–350 К, а также в стеклующихся растворах этанола ($T_c \simeq 105$ К) и глицерина ($T_c \simeq 185$ К) не удалось наблюдать образования полимера как в процессе γ-облучения, так и при медленном нагревании предварительно облученных при 77 К образцов. Отсутствие полимеризации может быть связано как с эффективной гибелью заготовленных радикалов R_0 и зародившихся полимерных цепей $R_{эл}$, в процессе нагревания, так и с низкой эффективностью инициирования (R_0+КК→$R_{эл}$) полимеризации и роста полимерных цепей ($R_{эл}$+КК→R_p). Каждая из этих стадий может оказать существенное влияние на скорость полимеризации и выход полимера, однако основную роль в образовании высокомолекулярного полимера играют стадии инициирования и роста, эффектив-

ность которых определяется активностью мономера и образующихся радикалов R_0 или R_p.

В обычных условиях полимеризации (при перекисном инициировании) образование первичных активных центров R_0, инициирование, рост и обрыв полимерных цепей протекают практически одновременно и разделить их или сделать какие-либо выводы об эффективности каждой из стадий затруднительно. Поэтому для выяснения причин низкой полимеризационной способности КК была исследована ее сополимеризация с акриловыми мономерами в стеклующихся растворах, когда в процессе непрерывного нагревания предварительно облученных образцов стадии образования первичных активных центров, инициирования, роста и обрыва полимерных цепей разделены по температуре [1—4]. Использование методов ЭПР и сканирующей микрокалориметрии позволяет в этих условиях следить за кинетикой образования полимера, накоплением, превращением и гибелью радикалов, делать выводы об эфефктивности каждой из стадий на полимеризационный процесс и судить о связи строения мономера и радикала с его реакционной способностью [1—4]. Выбор акрилатов для сополимеризации обусловлен тем, что радикалы растущих полимерных цепей этих мономеров из-за отсутствия заместителя в α-положении к двойной связи мономера достаточно активны и даже в области низких температур эффективно присоединяют молекулы мономеров [1—4]. Понижение температуры проведения полимеризации для этих мономеров более чем на 200 К по сравнению с обычными условиями не приводит к изменению скорости полимеризации и выхода полимера [6].

Если для метакриловых мономеров группа CH_3 оказывает влияние лишь на активность растущего макрорадикала (активность мономера не является препятствием для роста полимерной цепи), то для КК, содержащей двойную связь в середине молекулы, следовало ожидать, что группа CH_3 будет создавать стерические затруднения и препятствовать присоединению молекулы мономера к радикалу.

На рис. 1 представлены калориметрические кривые нагревания необлученных и γ-облученных при 77 К 15%-ных растворов в этаноле АК и АК с добавками КК. Переход из твердого стеклообразного состояния в переохлажденную жидкость происходит в области 95—105 К (ступенька на калориметрической кривой) и при нагревании до комнатной температуры не наблюдается выделения компонентов смеси в собственную фазу.

Образование полимера при нагревании предварительно γ-облученных образцов происходит при переходе системы в переохлажденную жидкость. Этому процессу на калориметрической кривой соответствуют экзотермические пики в области 105—140 К. С увеличением добавки КК скорость полимеризации и выход полимера монотонно уменьшаются (рис. 1 и 2). Однако это уменьшение происходит не столь резко, как в случае сополимеризации АК с метакриловыми мономерами [3, 4] и стиролом [1], когда незначительные добавки (~2%) этих мономеров практически полностью подавляли процесс. Такое различие в процессах полимеризации может быть связано с тем, что КК вследствие стерических затруднений, создаваемых группой CH_3, не присоединяется к активно растущим акрилатным радикалам и в системе не происходит переход акрилатных макрорадикалов в неактивные радикалы R_p КК. Уменьшение относительной концентрации акрилового мономера в исходном растворе при увеличении добавки КК (суммарная концентрация АК+КК; МА+КК сохранялась постоянной ~15%) и приводит к понижению скорости полимеризации и выхода полимера.

Действительно, из рис. 2 видно, что КК не влияет на процесс по-

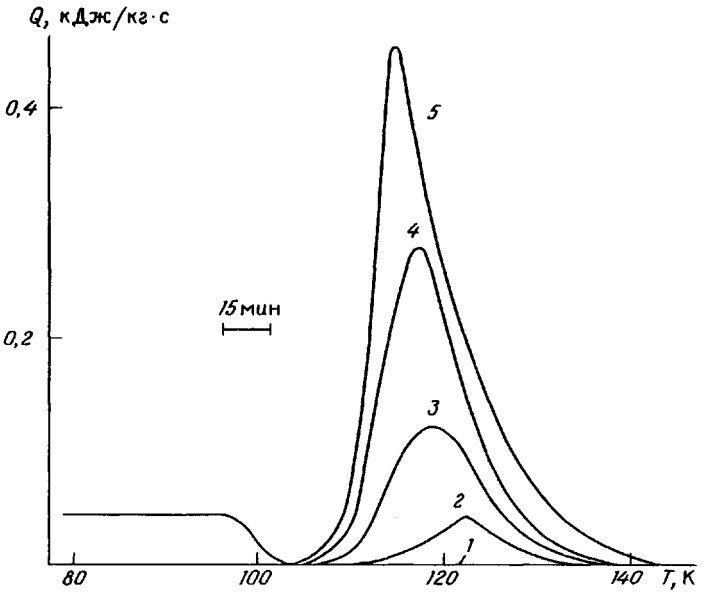

Рис. 1. Калориметрические кривые нагревания необлученных (*1*) и γ-облученных (*2–5*) растворов в этаноле МА (*5*) и МА с добавками 45 (*4*), 75 (*3*) и 90% КК (*2*). Здесь и на рис. 2, 4 и 5 $D=20$ кГр, $T=77$ К

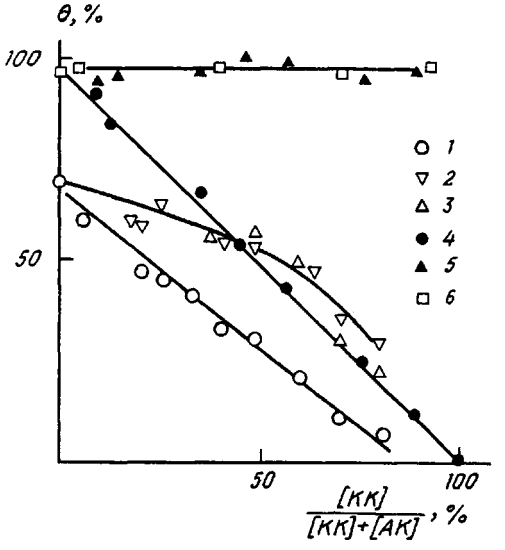

Рис. 2. Зависимость общего (*1*, *4*) и в расчете на мономер (*2*, *5*) выхода полимера θ для АК (*1–3*) и МА (*4–6*) от содержания в смеси КК для 15%-ных γ-облученных растворов в этаноле и процесса постполимеризации АК (*3*) и МА (*6*) в отсутствие КК при той же концентрации мономера, что и с КК

лимеризации. Выход полимера в расчете на АК и МА как в присутствии КК, так и без нее (при соблюдении той же концентрации акрилата, что и в присутствии КК), остается одинаковым и зависит лишь от их концентрации в растворе.

О низкой активности КК в реакции полимеризации свидетельствуют также данные ИК-спектроскопии и ЭПР-исследований. Присутствие КК

не оказывает влияния на кинетику накопления, гибели и превращения свободных радикалов. В процессе нагревания предварительно γ-облученных спиртовых растворов в спектрах ЭПР регистрировались лишь R_p АК и не было обнаружено макрорадикалов с концевым фрагментом КК, а кинетические кривые гибели радикалов и их превращение полностью соответствовали данным работы [7], полученным при исследовании кинетики полимеризации АК в этих условиях в зависимости от ее концентрации.

В ИК-спектрах синтезированных полимеров не наблюдалось каких-либо дополнительных полос, подтверждающих присутствие звеньев КК, и они полностью совпадали с ИК-спектрами полимеров, полученных при полимеризации чистых акрилатов.

Таким образом, результаты исследования полимеризации КК в области 105—140 К позволяют сделать вывод о том, что КК из-за низкой активности не присоединяется к радикалам растущей полимерной цепи и не участвует в образовании полимера.

Для исследования активности КК при более высоких температурах использовали 15%-ные стеклующиеся растворы КК с АК в спиртоглицериновых растворах (температуру расстекловывания которых можно было легко варьировать при изменении соотношения спирта и глицерина [1]) и ДМФА, расстекловывающихся при 135 К. Как и в случае растворов в этаноле, полимеризация протекает после расстекловывания в температурном интервале 135—160 К и выход полимера линейно уменьшается с увеличением относительной концентрации КК. В расчете на АК выход остается постоянным, не зависит от концентрации КК (рис. 3) и хорошо коррелирует с данными по полимеризации АК в отсутствие добавок КК (при сохранении той же концентрации АК в растворе).

Исследования методом ИК-спектроскопии также показали, что в полученном полимере не содержатся звенья КК. ИК-спектры полимеров, синтезированных при полимеризации чистой АК и АК в присутствии КК, полностью совпадали.

О низкой активности КК в области 135—160 К свидетельствуют также и данные ЭПР, полученные по кинетике гибели (рис. 4) и превращению (рис. 5) радикалов, заготовленных γ-облучением при 77 К. По мере разогревания образцов происходит превращение ($R_0+M\rightarrow R_{0л}$) и частичная гибель радикалов R_0, так что при 125 К в системе регистрируются лишь радикалы зародившихся полимерных цепей $R_{0л}$ акрилатного типа в специфической неравновесной конформации (рис. 4, спектр *2*). Подробная расшифровка спектра ЭПР такого радикала приведена в работе [8]. Концентрация зародившихся $R_{0л}$ и растущих R_p полимерных цепей на рис. 4 обозначена темными точками. По мере роста ($R_{0л}+M\rightarrow R_p$), регистрируемой калориметрически, и гибели макрорадикалов R_p не наблюдается каких-либо различий до 150 К в сверхтонкой структуре спектров ЭПР для растворов АК и АК в присутствии КК. В области 150 К растущие макрорадикалы для обоих растворов принимают обычную равновесную конформацию и спектр ЭПР R_p АК, состоящий из пяти линий с $\Delta H\simeq 2{,}3$ мТл и соотношением интенсивностей 1 : 2 : 2 : 2 : 1, переходит в триплет с $\Delta H\simeq 2{,}3$ мТл и соотношением интенсивностей, близким к 1 : 3 : 1 (рис. 5, спектр *3*), соответствующий также растущему макрорадикалу R_p АК и далее не наблюдается изменений в СТС спектров ЭПР.

Следовательно, молекулы КК не присоединяются к растущим акрилатным макрорадикалам и не участвуют в реакции роста полимерной цепи.

Полимеризация АК с КК в спиртоглицериновом растворе, расстек-

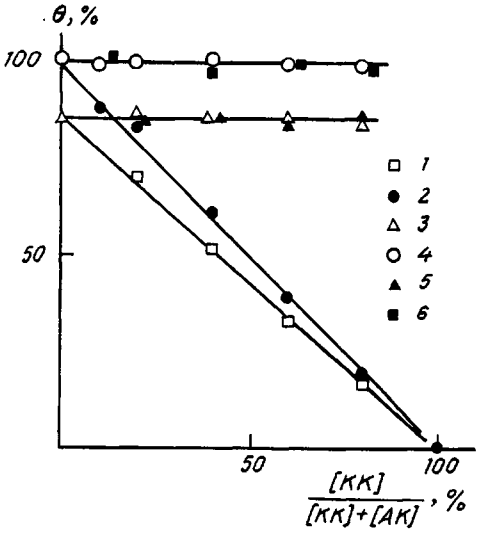

Рис. 3. Зависимость общего (*1*, *2*) и в расчете на мономер (*3*, *4*) выхода полимера θ от содержания КК в смеси с АК для 15%-ных растворов в ДМФА (*2*, *4*, *6*) и спиртоглицеринового раствора (*1*, *3*, *5*) и процесса постполимеризации АК (*5*, *6*) в отсутствие КК при той же концентрации АК, что и с КК

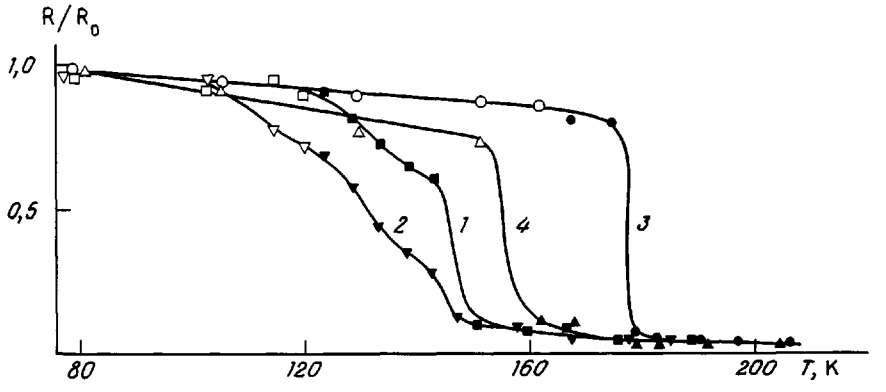

Рис. 4. Изменение концентрации радикалов R/R_0 с температурой для γ-облученных ($R_0 \simeq 10^{19}$ см$^{-3}$) образцов АК (*1*, *3*) и АК с КК (*2*, *4*) в соотношении 1 : 1 для 15%-ного спиртоглицеринового раствора, расстекловывающегося при 135 К (*1*, *2*) и 165 К (*3*, *4*)

ловывающемся при еще более высокой температуре ($T_c \simeq 165$ К), протекает также при переходе системы в переохлажденную жидкость, однако выход полимера (рис. 6), определенный на общую навеску мономеров и в расчете на АК, уже сильно зависит от относительной концентрации КК. Выход полимера при полимеризации АК без добавок КК при той же концентрации мономера в этих условиях остается постоянным и не зависит (в исследуемой области концентраций) от исходной концентрации АК.

Таким образом, в области температур выше 165 К начинают проявляться эффекты ингибирования полимеризации АК добавками КК, связанные, по-видимому, с тем, что в результате увеличения подвижности группы CH_2 снимаются стерические затруднения и КК присоединяется к растущему макрорадикалу R_p АК.

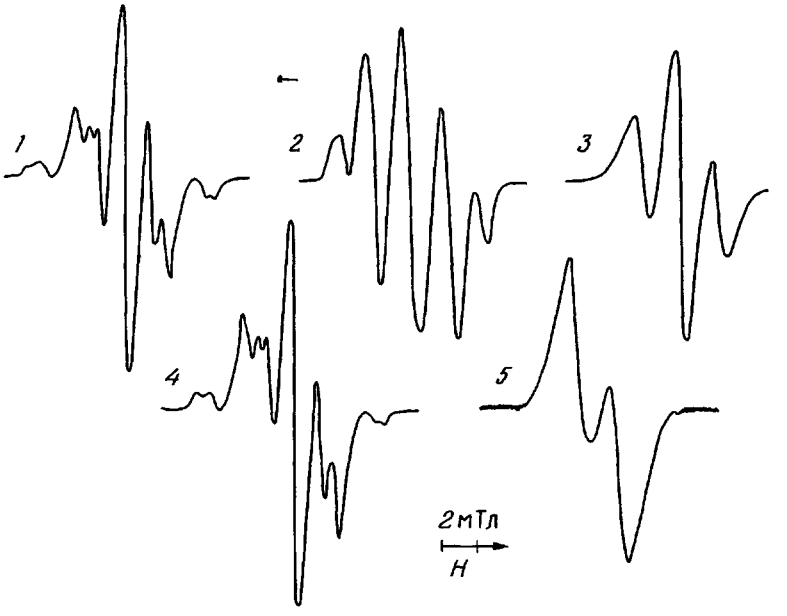

Рис. 5. Спектры ЭПР и изменение их с температурой для γ-облученных 15%-ных спиртоглицериновых растворов АК (*1–3*) и АК с КК (*1–5*) в соотношении 1 : 1. *1*, *4* – 77, *2* – 125, *3* – 150, *5* – 175 К

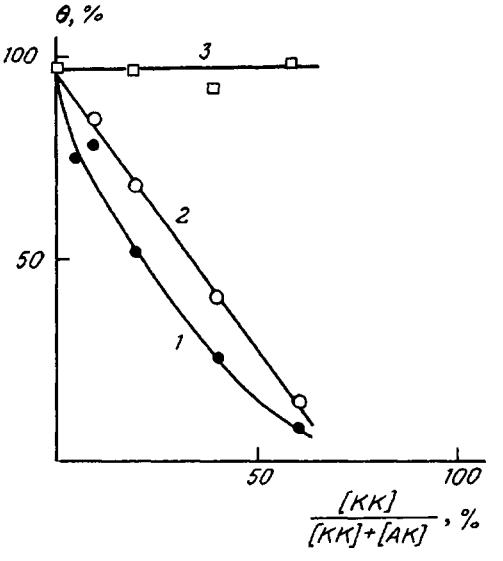

Рис. 6. Зависимость общего (*1*) и в расчете на АК (*2*) выхода полимера θ от концентрации КК в смеси с АК для 15%-ного спиртоглицеринового раствора и процесса постполимеризации АК в отсутствие КК при той же концентрации АК, что и с КК (*3*)

ЭПР-исследования предварительно облученных растворов АК и АК с добавками КК показали, что переход заготовленных при 77 К радикалов R_0 в процессе нагревания в радикалы роста R_p заканчивается в области расстекловывания. Концентрация R_p на рис. 5 обозначена темными точками. Для растворов АК растущий макрорадикал находится в обычной равновесной конформации и представляет собой триплет с рас-

щеплением $\Delta H \simeq 2{,}3$ мТл и соотношением интенсивностей, близким к 1 : 3 : 1 (рис. 5, спектр *3*). С повышением температуры выше 165 К наблюдается интенсивный рост полимерных цепей АК, а в СТС спектра ЭПР не наблюдается изменений до полной гибели R_p.

В присутствии КК к растущим макрорадикалам R_p АК присоединяются молекулы КК и в спектрах ЭПР регистрируется дублет с $\Delta H \simeq 2{,}3$ мТл (рис. 5, спектр *5*), соотношением интенсивностей, близким к 1 : 1, соответствующий макрорадикалу $\sim CH(CH_3)-\dot{C}H(COOH)$ с концевым фрагментом КК. Дублетный спектр ЭПР обусловлен тем, что неспаренный электрон взаимодействует только с α-протоном, а β-протон лежит вне плоскости неспаренного электрона. При появлении дублетного спектра ЭПР калориметрическим методом фиксируется спад скорости полимеризации. С увеличением концентрации КК уменьшается не только выход полимера и скорость полимеризации, но и переход R_p АК в R_p КК осуществляется на все более ранних стадиях и при 50%-ной концентрации КК по отношению к АК в спектрах ЭПР радикалы R_p АК не фиксируются. В связи с этим уменьшение выхода полимера с увеличением концентрации КК в растворе следует связывать с низкой активностью R_p КК, к которому не присоединяются молекулы как АК, так и КК. Присоединение к R_p АК молекулы КК приводит к остановке роста полимерной цепи, по-видимому, из-за стерического экранирования группами CH_3 и COOH неспаренного электрона в макрорадикале R_p КК.

Ингибирование полимеризации АК добавками КК (рис. 6), наблюдаемое с повышением температуры, и слабое проявление этого эффекта следует одновременно связывать с низкой активностью мономера и радикала R_p КК в реакции роста полимерной цепи.

Об этом свидетельствуют также и данные ИК-спектроскопии: из-за малого содержания КК в сополимерах, полученных при $T > 165$ К, звенья КК не фиксируются.

Таким образом, данные по исследованию низкотемпературной полимеризации и сополимеризации КК позволяют сделать вывод о том, что группа CH_3 в молекуле КК (в отличие от метакрилатной группы CH_3) при температурах ниже 165 К в результате стерического экранирования двойной связи препятствует присоединению мономера к радикалам R_0 и растущей полимерной цепи R_p. В результате этого КК не принимает участия в реакции инициирования (R_0+КК→$R_{0л}$ КК), полимеризации и роста (R_p+КК→R_p КК) полимерной цепи. С повышением температуры стерические затруднения в молекуле, связанные с группой CH_3, постепенно снимаются и КК начинает присоединяться к радикальным активным центрам, образуя при этом малоактивный радикал, не способный к дальнейшему росту цепи. Низкая активность R_p КК связана, по-видимому, с группами CH_3 и COOH и их ролью в стерическом экранировании неспаренного электрона в радикале.

Наличие стерических затруднений в молекуле мономера и радикале растущей полимерной цепи R_p КК и приводит к тому, что КК не полимеризуется и может образовывать лишь сополимеры с такими мономерами (например, акриловыми), макрорадикалы которых и сам мономер не имеют стерических затруднений для роста полимерной цепи. Причем при сополимеризации не будут образовываться блоки из КК, поскольку она не присоединяется к макрорадикалу с концевым фрагментом своего мономера. Исключение могут иметь случаи, когда КК и сополимеризующийся мономер посредством заместителей образуют комплексы и ассоциаты, при образовании которых стерические затруднения в реакции роста полимерной цепи снимаются [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Большаков А. И., Кузина С. И., Баркалов И. М.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1634.
2. *Большаков А. И., Баркалов И. М.* // Высокомолек соед. А. 1991. Т. 33. № 9. С. 1828.
3. *Большаков А. И., Михайлов А. И., Баркалов И. М.* // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 8. С. 1820.
4. *Barkalov I. M., Bolshakov A. I., Mikhailov A. I.* // Europ. Polymer J. 1981. V. 17. P. 773.
5. *Баркалов И. М., Кирюхин Д. П.* // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 723.
6. *Большаков А. И., Михайлов А. И., Баркалов И. М., Гольданский В. И.* // Докл. АН СССР. 1972. Т. 205. № 2. С. 379.
7. *Большаков А. И., Михайлов А. И., Баркалов И. М.* // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 19. № 12. С. 906.
8. *Большаков А. И., Михайлов А. И., Баркалов И. М.* // Теорет. и эксперим. химия. 1973. Т. 9. № 36. С. 831.

Институт химической физики в Черноголовке
Российской академии наук

Поступила в редакцию
02.04.91

A. I. Bol'shakov, S. I. Kuzina, I. M. Barkalov

FEATURES OF POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF CROTONIC ACID

Summary

Polymerization and copolymerization of crotonic acid in the 77-350 K range has been studied. Below 165 K crotonic acid is not added to radical propagating centres of a polymer chain. The low activity of the monomer is related with shielding of the double bond by the CH group preventing the addition of acid to the radical. Above 165 K crotonic acid can be added to propagating radicals of the chain of other monomers (acrylates) in copolymerization. However the formed radical active centre of crotonic acid has the low activity because of steric hindrances created by CH_3 and COOH groups.