

УДК 541.64:542.952

## “КВАЗИЖИВАЯ” РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ФЕНИЛАЗОТРИФЕНИЛМЕТАНА<sup>1</sup>

© 1995 г. Е. В. Черникова, Е. С. Гарина, М. Ю. Заремский, А. В. Оленин,  
М. Б. Лачинов, В. Б. Голубев

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
119899 Москва, Ленинские горы*

Поступила в редакцию 24.10.94 г.

**Изучены кинетические закономерности и механизм радикальной полимеризации метилметакрилата, инициированной термическим распадом инифертера фенилазотрифенилметана. Установлено, что полимеризация осуществляется по двустадийному “квазиживому” механизму, связанному с различием в скоростях распада исходного инифертера и макроинифертера. Показано, что на второй стадии с ростом конверсии инифертерный механизм процесса постепенно нарушается; рассмотрены возможные причины этого явления.**

### ВВЕДЕНИЕ

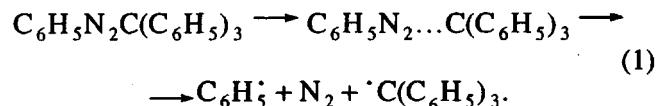
Исследование кинетики и механизма “живой” полимеризации, а также возможностей ее практического использования в синтетических целях остается в течение многих лет одной из центральных проблем химии полимеров. В последние годы много внимания уделяют изучению “квазиживой” радикальной полимеризации, инициированной так называемыми инифертерами (ИФТ) [1 - 7].

Для ряда известных на сегодняшний день полимеризационных систем с участием ИФТ гомолитический распад как исходного ИФТ, так и образовавшегося макромолекулярного инициатора происходит по лабильной связи одной и той же химической природы. К подобным инифертерам относятся алкилтиокарбаматы [4] и замещенные тетрафенилэтаны [5]. Типичные закономерности такой полимеризации были подробно изучены в работах [2, 4] на примере системы стирол-S-бензил-N,N-диэтилдитиокарбамат (БТК). Фотоинициированная полимеризация в этой системе характеризуется отсутствием актов бимолекулярного обрыва радикалов роста при ступенчатом механизме реакции роста цепи и сохранении унимодального ММР полимеров по ходу процесса.

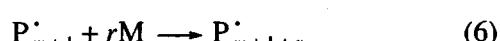
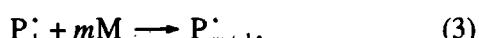
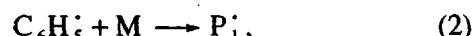
Известен и другой тип инифертеров, для которых акты распада исходного и макромолекулярного инициаторов протекают по связям различной химической природы (тиурамдисульфиды [6], диарилдисульфиды [7]). К инифертерам последнего типа относится фенилазотрифенилметан (ФАТ), об использовании которого в качес-

те инициатора “квазиживой” радикальной полимеризации метилметакрилата впервые сообщил Отсу с сотр. [1].

Известно [8, 9], что термораспад ФАТ происходит по связи C—N с высокой скоростью ( $k_{\text{расп}} = 3.1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  при  $75^\circ\text{C}$ ), сопровождается выделением азота и приводит к образованию фенильного и трифенилметильного радикалов по следующей схеме:



Согласно работе [3], активные фенильные радикалы R<sup>·</sup> инициируют полимеризацию, а достаточно стабильные трифенилметильные радикалы X<sup>·</sup> участвуют лишь в актах обрыва цепи с макрорадикалами с образованием концевой связи —C—C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. Последняя является достаточно термолабильной, и ее гомолитический распад приводит к реинициированию полимеризации:



Естественно ожидать, что различие химической природы термолабильных связей низкомолекулярного инифертера и макроинифертера, а следовательно, и кинетических параметров эле-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-05-842).

ментарных стадий (1) и (5) должно сказываться в первую очередь на изменении скорости полимеризации в присутствии ФАТ от глубины превращения мономера в полимер.

В этой связи с целью выяснения механизма полимеризации под действием ФАТ мы провели подробное калориметрическое исследование кинетики полимеризации MMA в полном интервале степеней превращения и изучили особенности изменения молекулярно-массовых характеристик полимера в ходе полимеризации.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ФАТ синтезировали по методике [10]. MMA очищали от ингибитора по стандартной методике.

Термоинициированную полимеризацию MMA проводили в массе в вакууме в интервале 50 - 90°C. Кинетику полимеризации исследовали калориметрическим методом на дифференциальном автоматическом калориметре ДАК-1-1а в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения. Интегрирование калориметрических кривых проводили методом Симпсона, контроль осуществляли гравиметрическим методом. В расчетах использовали значение энталпии полимеризации MMA 57.8 кДж/моль.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом ГПХ в ТГФ при 30°C на жидкостном хроматографе "Waters" с рефрактометрическим детектором и тремя колонками, наполненными ультрастирогелем с размером пор  $10^4$ ,  $10^5$  и  $10^6$  Å. Хроматограммы обрабатывали на интеграторе "Data Module-730". Пересчет средних MM от калибровки по ПС-стандартам к ПММА проводили по формуле  $\bar{M}_{\text{ПММА}} = 0.644 \bar{M}_{\text{ПС}}^{1.019}$  [11].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Кинетика полимеризации

На рис. 1 представлена кинетическая кривая полимеризации MMA с участием ФАТ в полном интервале конверсий, полученная при 80°C (кривая 1). Для сравнения приведены кинетические кривые полимеризации MMA в присутствии радикального инициатора ДАК (кривая 2), а также фоновой полимеризации в отсутствие инициатора (кривая 3), полученные в тех же условиях. Видно, что во всей области конверсий скорость полимеризации в присутствии ФАТ оказывается более низкой, чем в присутствии ДАК, но существенно более высокой, чем при фоновой полимеризации MMA.

Мы обнаружили, что скорость полимеризации во всех изученных системах в присутствии ФАТ меняется в области как начальных, так и глубоких степеней превращения. В отличие от данных,

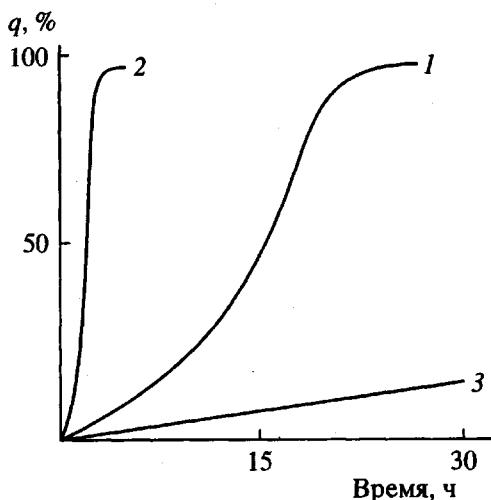


Рис. 1. Интегральные кинетические кривые термополимеризации в массе при 80°C в различных системах: 1 - MMA-ФАТ, [ФАТ] =  $1.0 \times 10^{-2}$  моль/л; 2 - MMA-ДАК, [ДАК] =  $1.0 \times 10^{-2}$  моль/л; 3 - фоновая полимеризация MMA, [MMA] = 8.74 моль/л.

представленных в работе Отсу [3], приведенные скорости полимеризации на начальных участках оказываются не постоянными, а изменяются, проходя через максимум с ростом конверсии. На рис. 2а представлены зависимости приведенной скорости полимеризации от конверсии в системах MMA-ФАТ при различных концентрациях ИФТ. Видно, что до конверсий, равных ~2%, скорость полимеризации увеличивается, затем в переходной области (до конверсии 5 - 15%) заметно понижается, после чего начинается постепенное автоускорение реакции.

При повышении концентрации ФАТ в исходной мономерной смеси максимальная приведенная скорость на начальных конверсиях увеличивается, однако в меньшей степени, чем следовало бы ожидать исходя из обычного для радикальной полимеризации порядка скорости полимеризации по концентрации инициатора, равного 0.50. Эффективный порядок скорости реакции по концентрации инициатора, рассчитанный в области первого максимума, составляет при 60°C 0.33, что коррелирует с величиной порядка по ИФТ (0.25), определенного в работе [3]. Низкие величины порядка скорости по ИФТ могут быть связаны с обрывом растущих цепей на первичных трифенилметильных радикалах, доля которого возрастает с увеличением температуры до 80°C и приводит к дальнейшему уменьшению порядка до значения 0.11.

Из рис. 2а видно, что в реакционных системах с ФАТ наблюдается автоускорение полимеризации, степень проявления которого меняется в зависимости от концентрации добавленного ИФТ. Увеличение концентрации ФАТ в полимеризую-

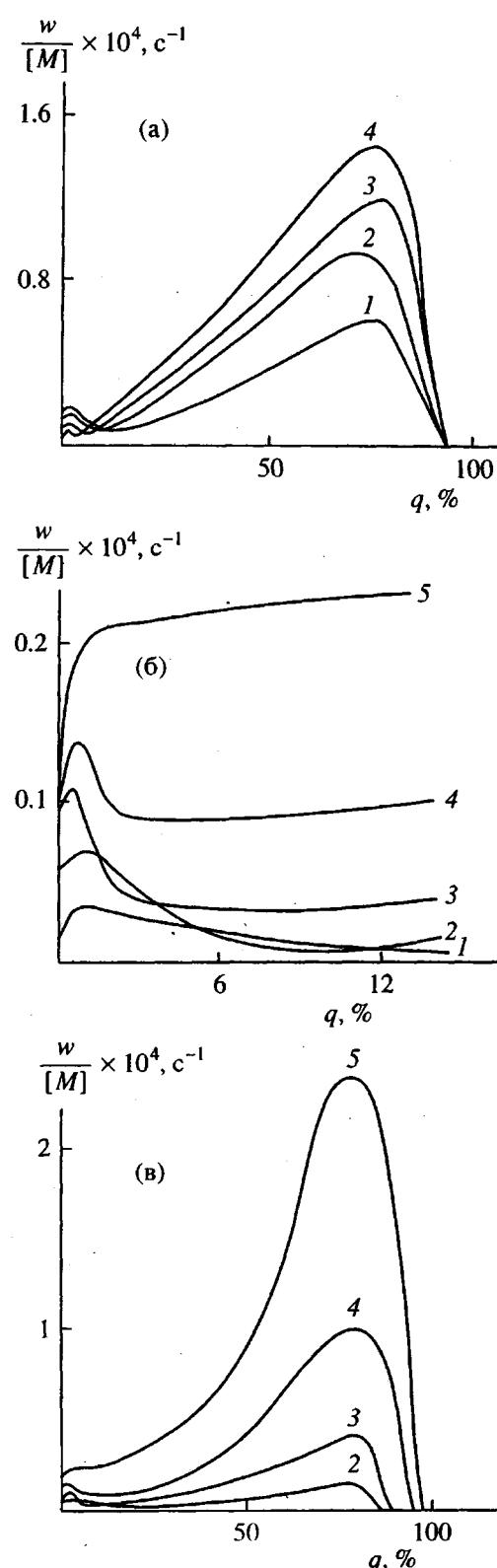


Рис. 2. Дифференциальные кинетические кривые термополимеризации в массе при  $80^\circ\text{C}$  в системах MMA–ФАТ.  $[\text{MMA}] = 8.74 \text{ моль/л}$ . а:  $[\text{ФАТ}] \times 10^3 = 75 (1), 10 (2), 1 (3)$  и  $0.1 (4) \text{ моль/л}$ . б, в:  $[\text{ФАТ}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ моль/л}$ ;  $T = 50 (1), 60 (2), 70 (3), 80 (4)$  и  $90^\circ\text{C} (5)$ .

щихся системах приводит к резкому понижению максимальной приведенной скорости полимеризации на стадии гель-эффекта. При этом во всех системах автоускорение реакции становится менее выраженным по сравнению с полимеризацией в присутствии ДАК, а при концентрации ФАТ, равной  $7.5 \times 10^{-2} \text{ моль/л}$ , процесс протекает практически без автоускорения реакции (таблица).

Было исследовано влияние температуры на кинетические закономерности полимеризации MMA в присутствии ФАТ при постоянной исходной концентрации последнего. На рис. 2б и 2в представлены зависимости приведенной скорости от конверсии, полученные для начальных степеней превращения (рис. 2б) и в полном интервале конверсий (рис. 2в) при разных температурах. Из последнего рисунка видно, что с увеличением температуры приведенные скорости полимеризации в целом возрастают. Однако характер изменения скорости полимеризации с повышением температуры проявляется по-разному в зависимости от рассматриваемого интервала степени превращения. На начальных конверсиях при изменении температуры от 50 до  $70^\circ\text{C}$  наряду с общим ростом скорости полимеризации происходит относительное увеличение скорости в первом максимуме и одновременное сужение области конверсий его проявления. При дальнейшем повышении температуры темп роста этого максимума падает, и уже при  $90^\circ\text{C}$  он вообще не проявляется. Возможное объяснение этому будет дано ниже. Отметим также, что суммарная энергия активации процесса в переходной области в ~1.7 раза выше, чем на начальном участке (соответственно 77 и 45 кДж/моль).

Изменение температуры полимеризации влияет и на характер проявления автоускорения в области глубоких конверсий в реакционных системах с ФАТ (таблица). Повышение температуры при прочих равных условиях сопровождается ростом гель-эффекта (рис. 2в). Следует подчеркнуть, что при  $50$  и  $60^\circ\text{C}$  увеличение скорости полимеризации с конверсией в режиме автоускорения носит линейный или близкий к нему характер. При  $90^\circ\text{C}$  возрастание скорости полимеризации в этом интервале конверсий носит взрывной, экспоненциальный характер, типичный для обычной радикальной полимеризации MMA.

Таким образом, исследование кинетики полимеризации в системе MMA–ФАТ методом калориметрии позволило нам обнаружить не отмеченные ранее в работе Отсу [3] особенности, к которым в первую очередь относится непостоянство скорости на начальных стадиях полимеризации, а также наличие гель-эффекта, характер и степень проявления которого зависит от условий процесса.

*Молекулярные массы и ММР*

Одной из центральных проблем “живой” полимеризации является изучение возможности контроля ММ образующихся продуктов и их ММР. Известно, что в идеальном случае при быстром инициировании  $\bar{M}_n$  определяется соотношением  $\bar{M}_n \sim q[M]_0 / [\text{катализатор}]_0$ , а параметр полидисперсности близок к единице. В работе Отсу [3] было показано, что конверсия и  $\bar{M}_n$  при полимеризации MMA в присутствии ФАТ на начальных конверсиях растут линейно со временем реакции, и все прямые для разных температур от 60 до 100°C проходят через начало координат. Эти данные показывают, что  $\bar{M}_n$  пропорциональна конверсии, однако для кинетических расчетов более важно установить выполнение подобной зависимости для  $\bar{M}_n$ .

Методом ГПХ были изучены закономерности изменения молекулярно-массовых характеристик ПММА в ходе полимеризации до глубоких конверсий. На рис. 3 представлены зависимости  $\bar{M}_n$  от конверсии для образцов ПММА, полученных при одной и той же исходной концентрации ФАТ, но при разных температурах. Несмотря на заметный разброс экспериментальных точек, в целом при конверсиях до 50% они (независимо от температуры реакции) удовлетворительно ложатся на общую прямую, которая проходит через начало координат. Анализ данных работы [3] также подтверждает вывод об отсутствии влияния температуры реакции на конверсионную зависимость ММ. Существенно, что значения среднечисленной степени полимеризации  $\bar{P}_n$  полимеров, полученных на начальных и средних конверсиях, с точностью до константы  $A = 0.8$  совпадают с  $\bar{P}_n$ , рассчитанными в предположении только “живого” механизма полимеризации по формуле  $\bar{P}_n = q[M]_0 / [N]_0$ , где  $[N]_0$  – мольная концентрация ФАТ,  $[M]_0$  – мольная концентрация MMA,  $q$  – степень конверсии. Необходимо отметить, что экспериментальные точки  $\bar{P}_n$  для ПММА, полученного в области предельных конверсий при различных температурах полимеризации, имеют значительный разброс от общей прямой. В связи с этим вопрос о влиянии температуры реакции на зависимость  $\bar{P}_n = f(q)$  при конверсиях более 50% остается открытым.

В то же время характер изменения ММР в ходе полимеризации, как видно из приведенных на рис. 4а хроматограмм, оказывается весьма специфическим и состоит в следующем. Полимеры, полученные при 60°C в интервале степеней превращения от 1 до 7%, характеризуются унимодальными ММР и представляют собой олигомерные

Влияние температуры и концентрации ФАТ на величину гель-эффекта\* при полимеризации MMA в масце

$T, ^\circ\text{C}$	Инициатор	$[I] \times 10^2$ , моль/л	$(w/[M])_{\max 2} / (w/[M])_{\max 1}$
60	ФАТ	7.5	0.12
		1.0	1.8
70	ФАТ	1.0	4.3
		7.5	3.6
80	ФАТ	1.0	8.3
		0.1	16
		0.01	27
	ДАК	0.1	75
	ФАТ	1.0	23

\* Величина гель-эффекта рассчитана как отношение максимальной приведенной скорости в области гель-эффекта к начальной приведенной скорости полимеризации.

продукты. С ростом конверсии хроматограммы становятся бимодальными: образуется вторая мода, которая по ходу полимеризации сдвигается в область все более высоких ММ, и ее площадь последовательно увеличивается. Положение олигомерной моды при этом не меняется, однако ее площадь постепенно уменьшается. В области автоускорения при степенях превращения выше 40% положение высокомолекулярной моды перестает изменяться. На глубоких степенях превращения, близких к предельным, олигомерная мода полностью исчезает, и хроматограммы образовавшегося ПММА снова оказываются унимодальными.

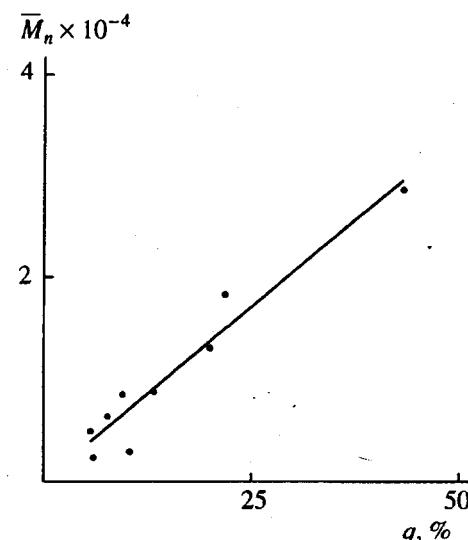


Рис. 3. Зависимость  $\bar{M}_n$  ПММА, полученного полимеризацией в системе MMA–ФАТ в масце при 60, 80 и 90°C, от степени конверсии MMA  $q$ .  $[\text{ФАТ}] = 1.0 \times 10^{-2}$  моль/л.

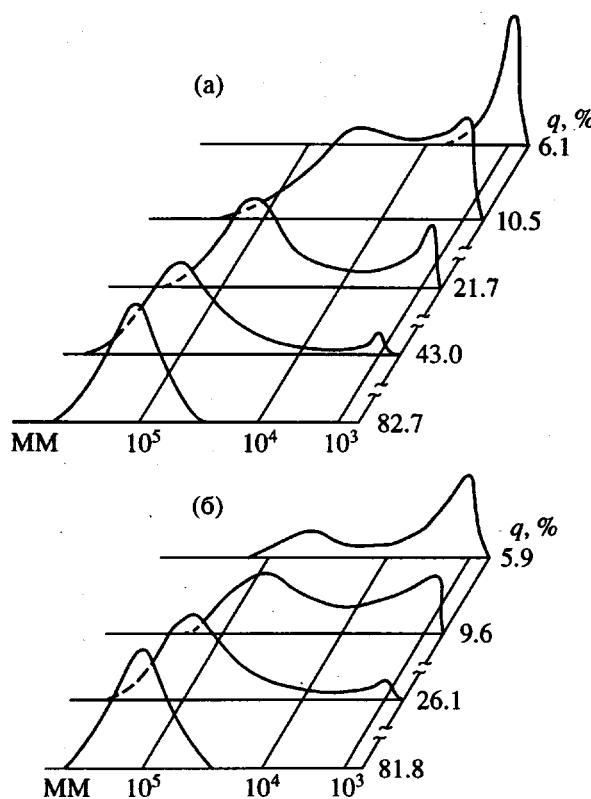


Рис. 4. Изменение ГПХ-кривых ПММА с конверсией  $q$  в системе MMA-ФАТ;  $[ФАТ] = 1.0 \times 10^{-2}$  моль/л. а:  $[MMA] = 8.97$  моль/л,  $60^\circ\text{C}$ . б:  $[MMA] = 8.63$  моль/л,  $90^\circ\text{C}$ .

Аналогичные закономерности изменения ММР в ходе полимеризации обнаружены нами для всех исследованных систем MMA-ФАТ. Отметим, что при  $90^\circ\text{C}$  бимодальность ММР обнаруживается уже для образцов, полученных на начальных степенях превращения (рис. 4б). Важно также подчеркнуть, что параметр полидисперсности в изученных системах меняется немонотонно с конверсией и проходит через максимум в области умеренных степеней превращения ( $\sim 30 - 40\%$ ).

#### *Механизм полимеризации в системах MMA-ФАТ*

Рассмотренные экспериментальные данные в их совокупности позволяют считать, что в отличие от изученных ранее инифтерных процессов механизм “квазиживого” полимеризации MMA в присутствии ФАТ имеет ярко выраженный двухстадийный характер. На наш взгляд, это обусловлено резким различием в скоростях первичного и повторного инициирования, причиной которого является изменение химической природы, а следовательно, и прочности ответственных за гомолиз связей C-N и C-C.

Первая стадия полимеризации обусловлена быстрым распадом и выгоранием ФАТ, ей отвеча-

ет первый максимум на кинетических кривых. Известно, что период полураспада  $t_{1/2}$  ФАТ при  $60^\circ\text{C}$  составляет 35 мин, а при  $80^\circ\text{C}$  – не более 3 мин [8]. На этой стадии происходит образование и быстрое накопление олигомерного ПММА, характеризуемого унимодальным ММР и содержащего на одном из концов лабильную трифенилметильную группу. Ее отщепление от конца цепи с последующим реинициированием, по-видимому, происходит в указанных условиях намного медленнее, чем распад исходного ФАТ. Это, вероятно, и обуславливает падение скорости реакции на второй стадии процесса.

Следует отметить, что чем выше температура реакции, тем меньше по времени и по конверсии продолжается первая стадия. Так, при  $90^\circ\text{C}$  реинициирование с достаточной вероятностью осуществляется уже на начальных конверсиях, и первый максимум на кинетических кривых исчезает. Это согласуется с результатами ГПХ-анализа: полимеры, полученные при  $90^\circ\text{C}$ , уже на начальных степенях превращения характеризуются бимодальным распределением в отличие от полимеров, полученных при более низких температурах.

Полимеризация на второй стадии характеризуется непрерывным возрастанием средних ММ за счет образования высокомолекулярного полимера и постепенного расходования олигомерного ПММА. Падение скорости полимеризации при переходе ко второй стадии позволяет оценить соотношение констант распада исходного ФАТ и олигомерного ИФТ: при  $60^\circ\text{C}$  это отношение составляет  $\sim 30$ , а при  $80^\circ\text{C}$  уменьшается до  $\sim 6$ .

Таким образом, в условиях “квазиживого” механизма полимеризация на второй стадии должна была бы протекать хотя и с меньшей, но с постоянной приведенной скоростью и сопровождаться постепенным нарастанием ММ вплоть до полного исчерпания мономера. Однако из эксперимента следует, что на второй стадии наблюдается небольшое автоускорение реакции, интенсивность которого возрастает с повышением температуры, а мода на ГПХ-кривых, отвечающая “выросшему” на олигомерном инифтере полимеру, после некоторой конверсии (далекой от предельной) перестает сдвигаться в высокомолекулярную область. Иными словами, “квазиживой” ступенчатый механизм роста цепи в ходе второй стадии постепенно нарушается. Причины этого обсуждаются ниже.

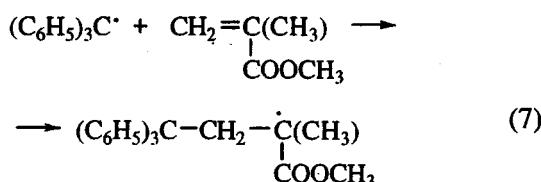
Известно, что для реализации “квазиживого” механизма полимеризации с участием ИФТ типа R-X необходимо выполнение следующих трех условий [12, 13].

1. При распаде инифтера наряду с активным инициирующим радикалом  $R^\cdot$  должен образовываться малоактивный радикал  $X^\cdot$ , не способный присоединяться к двойной связи мономера.

2. Ограничение материальных цепей должно осуществляться только по механизму обрыва на первичных радикалах  $X^{\cdot}$ , а взаимный обрыв макрорадикалов практически отсутствует.

3. Образующаяся при этом лабильная концевая связь оказывается способной к распаду с регенерацией того же макрорадикала роста, инициирующего полимеризацию.

Таким образом, если радикал  $X^{\cdot}$ , образовавшийся в результате гомолиза концевой лабильной связи макроинифертера, с достаточной вероятностью оказывается способным присоединяться также к молекуле мономера, т.е. выступать в роли инициатора, то это будет приводить к концентрационному дисбалансу между растущими макрорадикалами и радикалами  $X^{\cdot}$ . При этом часть макрорадикалов будет погибать вследствие обычного квадратичного обрыва, и в системе будут накапливаться не способные к реинициированию макромолекулы. Следовательно, все условия реализации "квазиживого" механизма полимеризации будут нарушаться. Проведенные нами эксперименты показали, что трифенилметильные радикалы  $X^{\cdot}$ , полученные при гомолизе гексафенилэтана, действительно оказываются достаточно активными в реакции присоединений по двойной  $C=C$ -связи MMA.



В результате этой реакции на второй стадии полимеризации в системе ММА-ФАТ параллельно с основным "квазиживым" процессом протекает обычная радикальная полимеризация, ведущая к образованию "мертвого" полимера.

Другой причиной накопления в системе "мертвого" полимера, предложенной в работе [3], являются некоторые побочные реакции, приводящие к дезактивации лабильной связи макроинициатора: изомеризация трифенилметильного радика-

ла и его последующее присоединение к макрорадикалу, а также реакция диспропорционирования этих радикалов. Очевидно, что с увеличением температуры доля побочных реакций, приводящих к образованию "мертвого" полимера, на второй стадии существенно возрастает, что и обуславливает более интенсивное автоускорение полимеризации.

Таким образом, в настоящей работе изучены кинетические закономерности радикальной полимеризации ММА в присутствии ФАТ. Показано, что полимеризация в этой системе протекает по двустадийному "квазиживому" механизму, обусловленному, по-видимому, различием между  $k_{\text{расп}}^{\text{ФАТ}}$  ФАТ и выросшего макроинициатора. На второй стадии с ростом конверсии "живой" механизм процесса нарушается вследствие протекания ряда побочных реакций. Изучение возможностей расширения границ "квазиживой" полимеризации ММА в присутствии ФАТ является предметом наших дальнейших исследований.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Otsu T., Yoshida M.* // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1982. V. 3. P. 127.
  2. *Кучанов С.И., Заремский М.Ю., Оленин А.В., Гарина Е.С., Голубев В.Б.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 2. С. 371.
  3. *Otsu T., Tazaki T.* // Polym. Bull. 1986. V. 16. P. 277.
  4. *Заремский М.Ю., Оленин А.В., Гарина Е.С., Кучанов С.И., Голубев В.Б., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2167.
  5. *Schulz G.* // Z. Elektrochem. 1941. B. 47. S. 265.
  6. *Tobolsky A.* // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 4510.
  7. *Purson R.* // J. Polym. Sci. 1955. V. 17. P. 221.
  8. *Alder M., Leffler J.* // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 1425.
  9. *Lamkamp H., Maclean C.* // Tetrahedron Lett. 1968. V. 2. P. 249.
  10. *Kryger R., Lorand J.* // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 7589.
  11. *Mori S.* // J. Liq. Chromatogr. 1990. V. 13. P. 1719.
  12. *Кучанов С.И.* // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1346.
  13. *Moad G., Rizzardo E.* // Prepr. of 3rd Pacific Polym. Conf. Australia 1993. P. 651.

## **“Quasiliving” Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Phenylazotriphenylmethane**

**E. V. Chernikova, E. S. Garina, M. Yu. Zaremskii, A. V. Olenin,  
M. B. Lachinov and V. B. Golubev**

*Moscow State University, Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia*

**Abstract** – Radical polymerization of methyl methacrylate initiated by thermal decomposition of phenylazotriphenylmethane (iniferter) was studied. Polymerization was found to proceed according to a two-stage “quasi-living” mechanism. The two-stage mechanism was explained by the large difference between the rates of decomposition of the initial iniferter and macroiniferter. During the second stage, the iniferter mechanism of the process was violated. The reasons that lead to this effect are discussed.