

УДК 541(64+515):547.39

“ПСЕВДОЖИВАЯ” РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ИНИЦИИРОВАННАЯ ГЕКСАФЕНИЛЭТАНОМ¹

© 1998 г. Е. В. Черникова, З. А. Покатаева, Е. С. Гарина,
М. Б. Лачинов, В. Б. Голубев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 02.07.97 г.
Принята в печать 30.09.97 г.

Изучены кинетические закономерности и механизм радикальной термополимеризации метилметакрилата, инициированной гексафенилэтаном – источником трифенилметильных радикалов. Установлено, что полимеризация осуществляется по двустадийному “псевдоживому” механизму и характеризуется последовательным увеличением молекулярной массы образующихся полимеров и подавлением гель-эффекта; исследованы стадии инициирования и реинициирования. Показано, что с ростом конверсии “псевдоживой” механизм полимеризации нарушается; обсуждены причины этого явления.

ВВЕДЕНИЕ

“Псевдоживая” радикальная полимеризация – новая область в физикохимии полимеризационных процессов, находящаяся в центре внимания многих исследователей [1–5]. В системах, полимеризующихся по “псевдоживому” механизму, ограничение материальных цепей происходит за счет рекомбинации макрорадикалов либо с малоактивными низкомолекулярными радикалами, образующимися при термо- или фотораспаде инифертеров [1–3], либо со стабильными радикалами, являющимися обратимыми ингибиторами [4, 5]. В обоих случаях на конце полимерной цепи возникает лабильная связь, также способная к распаду с регенерацией того же макрорадикала роста. Таким образом, важнейшая особенность “псевдоживых” радикальных процессов – чередование периодов “сна” и “жизни” полимерных цепей, следствием чего является последовательное увеличение ММ полимера по ходу полимеризации.

Одним из наиболее известных малоактивных радикалов, способных неограниченно долго существовать в инертных органических растворителях даже при повышенных температурах, является трифенилметильный (тритильный) радикал.

Несмотря на это, в реакциях с реакционноспособными мономерами тритильный радикал остается достаточно активным [6].

Ранее нами было показано [7], что полимеризация MMA в присутствии фенилазотрифенилметана (**ФАТ**), распадающегося с образованием активного инициирующего фенильного и малоактивного ингибирующего тритильного радикалов, протекает по “псевдоживому” радикальному механизму. При этом реинициирование полимеризации происходит вследствие термолиза образующейся концевой лабильной связи в полимере $-C\dot{-}C(C_6H_5)_3$.

В то же время известно, что тритильный радикал оказывается способным присоединяться по двойной связи C=C некоторых олефинов [8–10]. Естественно ожидать, что в отсутствие активных радикалов тритильный радикал может выполнять обе функции: присоединяться к мономеру, инициируя полимеризацию, и участвовать в реакции обрыва растущих цепей с образованием лабильной концевой связи.

В настоящей работе мы провели подробное исследование кинетики и механизма радикальной полимеризации MMA под действием тритильных радикалов, в качестве источника которых использовали гексафенилэтан (**ГФЭ**).

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33860а).

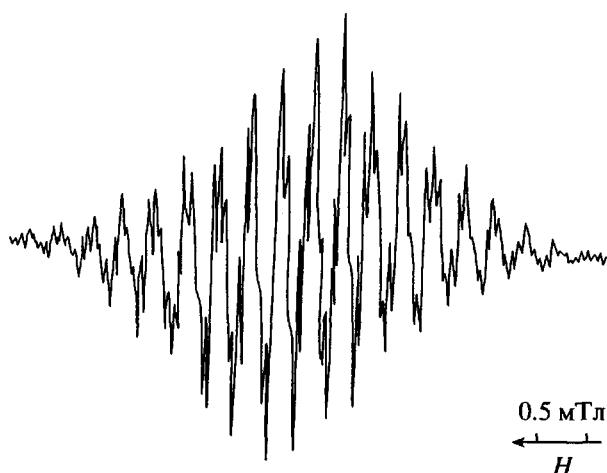


Рис. 1. Спектр ЭПР радикала $(C_6H_5)_3C^\cdot$ в системе ГФЭ-ММА. $T = 80^\circ\text{C}$. $[ГФЭ] = 4 \times 10^{-3}$, $[ММА] = 8.74$ моль/л.

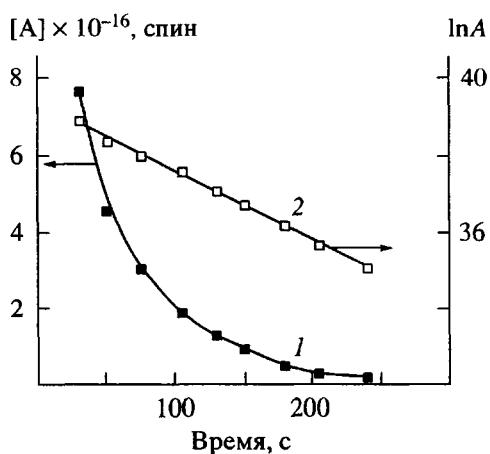


Рис. 2. Кинетическая кривая расхода тритильных радикалов в системе ГФЭ-ММА. $T = 80^\circ\text{C}$. $[ГФЭ] = 4 \times 10^{-3}$, $[ММА] = 8.74$ моль/л. Пояснения в тексте.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГФЭ синтезировали по методике [11]. ММА очищали от ингибитора по стандартной методике. Спиновую ловушку *N*-*трет*-бутил-С-фенилнитрон (**ФБН**) фирмы "Sigma" использовали без дополнительной очистки.

Термоинициированную полимеризацию MMA проводили в массе в отсутствие кислорода при 80°C . Образцы, содержащие реакционную смесь, готовили без доступа воздуха, так как ГФЭ мгновенно реагирует с кислородом [12]. Кинетику полимеризации исследовали калориметрическим методом на дифференциальном автоматиче-

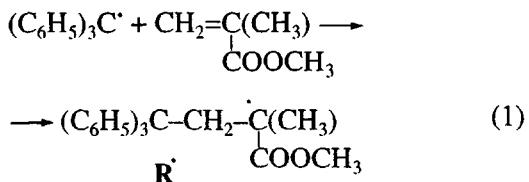
ском калориметре ДАК-1-1а в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения. Интегрирование калориметрических кривых проводили методом Симпсона, контроль осуществляли гравиметрическим методом. В расчетах использовали значение энталпии полимеризации MMA $\Delta H = 57.8$ кДж/моль.

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 $\bar{M}_{\text{ПММА}} = 0.644 \bar{M}_{\text{ПС}}^{1.019}$ [13].

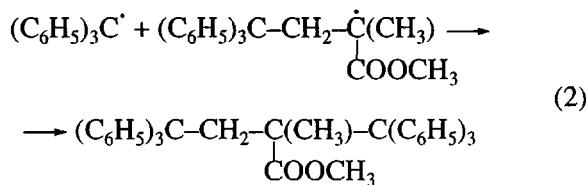
Кинетику реакций инициирования и реинициирования полимеризации изучали методом ЭПР на радиоспектрометре РЭ-1307.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что ГФЭ в растворе в значительной степени диссоциирует на радикалы уже при комнатной температуре [14]. Если тритильный радикал способен инициировать полимеризацию MMA, то скорость инициирования будет определяться скоростью взаимодействия этого радикала с мономером. Для изучения механизма инициирования в системе MMA-ГФЭ использовали метод ЭПР. Спектр ЭПР продуктов диссоциации ГФЭ, приведенный на рис. 1, представляет собой сложный мультиплет, отвечающий тритильному радикалу $(C_6H_5)_3C^\cdot$ [15]. При нагревании ГФЭ в растворе MMA при 80°C в условиях практически полной диссоциации введенного ГФЭ наблюдается уменьшение интенсивности сигнала радикала $(C_6H_5)_3C^\cdot$ во времени. В соответствии с работами [8–10], это естественно связать с расходом тритильных радикалов на реакцию с MMA



и на реакцию взаимодействия с образующимся радикалом R[·]



Смысл реакции (2) не изменится, если за время между реакциями (1) и (2) радикал R[·] успеет присоединить то или иное количество молекул мономера.

Скорость расхода тритильных радикалов будет определяться скоростью более медленной реакции (1). Кинетическая кривая расхода тритильных радикалов приведена на рис. 2 (кривая 1). Как и следовало ожидать, в условиях большого избытка мономера, когда его расходом можно пренебречь, кинетика бимолекулярной реакции (1) удовлетворительно описывается уравнением псевдопервого порядка (рис. 2, кривая 2); константа скорости реакции (1) равна 1.1×10^{-3} л/(моль с).

Таким образом, при 80°C тритильные радикалы, образовавшиеся при диссоциации ГФЭ, способны присоединяться к мономеру и инициировать полимеризацию MMA. На рис. 3 представлена кинетическая кривая полимеризации MMA, инициированная ГФЭ, в полном интервале степеней превращения мономера (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). Видно, что во всей области степеней превращения скорость полимеризации, инициированной ГФЭ, оказывается более низкой, чем инициированной ДАК, взятым в той же концентрации, но существенно более высокой, чем при фоновой полимеризации MMA.

На рис. 4 показаны зависимости приведенной скорости полимеризации ($w/[M]$) MMA, инициированной ГФЭ, от степени превращения q при различных концентрациях ГФЭ. Видно, что скорость полимеризации на начальных степенях превращения (до 0.5%) понижается, затем в области средних степеней превращения остается практически постоянной, а на глубоких степенях превращения наблюдается слабо выраженное автоускорение реакции, интенсивность которого возрастает при уменьшении концентрации ГФЭ. В целом даже при низкой концентрации ГФЭ (рис. 4, кривая 1) автоускорение проявляется в десятки раз

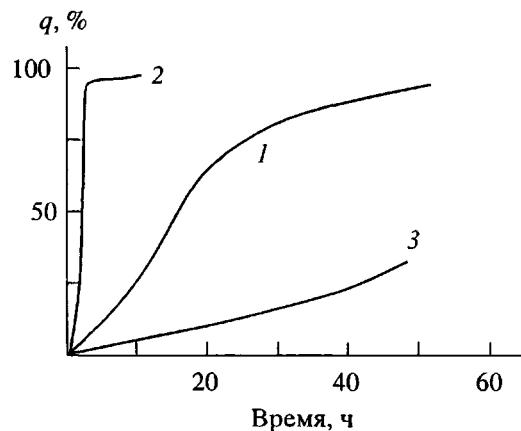


Рис. 3. Интегральные кинетические кривые полимеризации MMA в массе в различных системах при 80°C. [MMA] = 8.74 моль/л: 1 – полимеризация MMA, инициированная ГФЭ, [ГФЭ] = 1.0×10^{-3} моль/л; 2 – MMA–ДАК, [ДАК] = 1.0×10^{-3} моль/л; 3 – фоновая полимеризация в отсутствие инициатора.

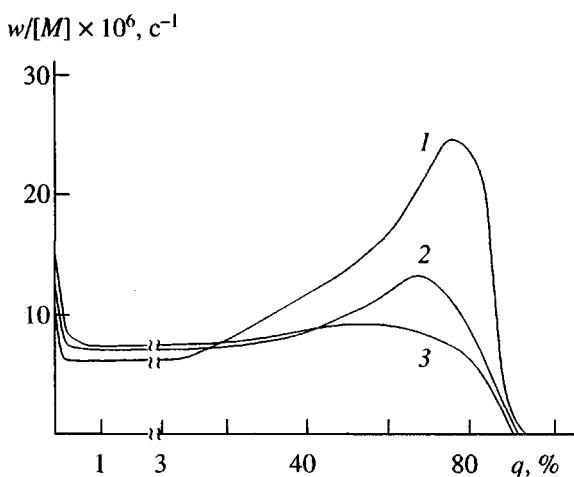


Рис. 4. Дифференциальные кинетические кривые полимеризации MMA, инициированной ГФЭ, в массе при 80°C. [MMA] = 8.74 моль/л. [ГФЭ] $\times 10^3$ = 1.0 (1), 5.0 (2) и 10.0 моль/л (3).

слабее, чем в обычной радикальной полимеризации MMA.

Естественно, что в условиях высокой начальной концентрации тритильных радикалов преимущественным видом обрыва растущих цепей является их обрыв на тритильных радикалах, а дальнейшее протекание полимеризации после израсходования исходного ГФЭ обусловлено реинициированием, вызванным распадом концевой термолабильной связи между мономерным звеном и тритильной группой, аналогично тому как

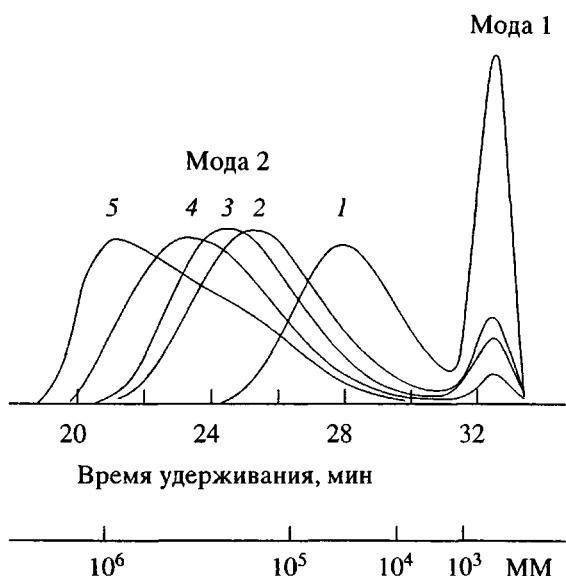


Рис. 5. Изменение ГПХ-кривых ПММА, образующегося в ходе полимеризации MMA, инициированной ГФЭ, в массе при 80°C со степенью превращения мономера q . [MMA] = 8.74, [ГФЭ] = 1.0×10^{-2} моль/л; $q = 2.8$ (1), 18.7 (2), 43.5 (3), 73.0 (4) и 96.0% (5). Пояснения в тексте.

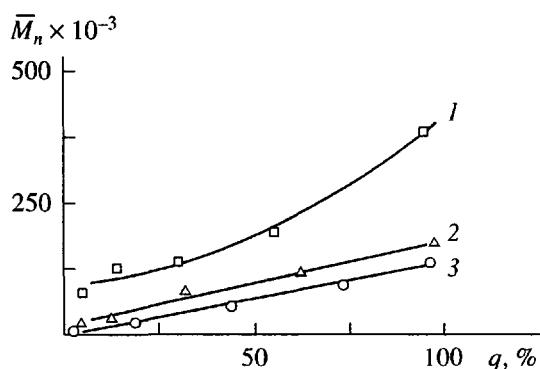


Рис. 6. Зависимость \bar{M}_n от q в ходе полимеризации MMA, инициированной ГФЭ, в массе при 80°C. [MMA] = 8.74 моль/л. [ГФЭ] $\times 10^3$ = 1.0 (1), 5.0 (2) и 10.0 моль/л (3).

это происходит при полимеризации под действием ФАТ [7].

Методом ГПХ были исследованы закономерности изменения молекулярно-массовых характеристик ПММА, образующегося в ходе полимеризации вплоть до глубоких степеней превращения мономера. На рис. 5 представлены нормированные к единичной площади хроматограммы образующегося ПММА. Видно, что образующиеся продукты полимеризации уже на начальных степенях превращения характеризуются бимодальными

хроматограммами. Положение низкомолекулярной моды (мода 1), отвечающей олигомерным продуктам со средней степенью полимеризации, не превышающей 1–2 звеньев, практически не меняется в ходе процесса, однако ее площадь постепенно уменьшается. Высокомолекулярная мода (мода 2) с повышением степени превращения сдвигается в область высоких ММ, и ее площадь увеличивается. На глубоких степенях превращения, близких к предельным, олигомерная мода практически полностью исчезает, и хроматограмма образовавшегося ПММА становится унимодальной (рис. 5, кривая 5).

Для оценки моментов ММР моды 2, изменяющей свое положение в ходе полимеризации, моды были графически разделены. На рис. 6 представлены зависимости \bar{M}_n "выросшего" полимера от степени превращения при различных концентрациях ГФЭ. Известно, что линейная зависимость \bar{M}_n от степени превращения является одним из критериев реализации "псевдодживого" механизма радикальной полимеризации. Из рис. 6 видно, что при концентрации ГФЭ, равной 1.0×10^{-2} и 5.0×10^{-3} моль/л, \bar{M}_n "выросшего" ПММА линейно возрастает с увеличением конверсии вплоть до предельных степеней превращения. В то же время, уменьшение концентрации введенного ГФЭ приводит к отклонению конверсионной зависимости \bar{M}_n , образующегося ПММА от линейности: при концентрации ГФЭ, равной 1.0×10^{-3} моль/л, в области степеней превращения выше 50% наблюдается заметное ускорение роста ММ, что коррелирует с наблюдаемым в этой области автускорением реакции. Причины данного явления будут обсуждаться ниже.

Образовавшийся ПММА, добавленный к свежей порции чистого мономера, способен реиницировать полимеризацию. В качестве макроинициатора использовали ПММА ($\bar{M}_n = 2.7 \times 10^4$, $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 4.2$), синтезированный на начальных стадиях полимеризации и отделенный от олигомерного продукта фракционированием. Кинетику и механизм распада макроинициатора изучали методом ЭПР в присутствии спиновой ловушки ФБН при 80°C. В этих условиях мы наблюдали спектр ЭПР, представляющий собой триплет дублетов ($a_N = 1.43$ мТл и $a_{H_B} = 0.42$ мТл). Интенсивность сигнала возрастала с увеличением продолжительности нагревания. Мы установили, что ФБН не взаимодействует ни с "мертвым" ПММА, полученным в ходе обычной радикальной полимеризации, ни с тритильным радикалом. Поэтому можно заключить, что образующийся аддукт отвечает продукту взаимодействия ФБН с

ПММА-радикалом, возникающим при распаде концевой термодабильной связи между мономерным звеном и тритильной группой. Кинетику распада ПММА изучали по скорости накопления аддуктов ФБН с образующимися ПММА-радикалами. На рис. 7 представлена кинетическая кривая накопления аддукта при термолизе макроинициатора. Константа скорости распада макроинициатора k_{-x} составила порядка 10^{-4} с^{-1} .

Как и следовало ожидать, термополимеризация в системе MMA–макроинициатор также характеризуется ростом ММ в ходе процесса (таблица).

Рассмотренные экспериментальные данные в их совокупности позволяют считать, что дальнейшее протекание полимеризации MMA, инициированной ГФЭ, после израсходования введенного инициатора действительно вызвано реинициированием полимеризации, и исследуемый процесс протекает по “псевдоживому” двустадийному механизму.

Первая стадия полимеризации обусловлена быстрым расходом тритильных радикалов на реакции инициирования и обрыва растущих цепей. Следует отметить, что в отличие от полимеризации, инициированной ФАТ, эта стадия в исследуемой системе заканчивается существенно раньше по времени и при меньшей конверсии мономера за счет более быстрого расхода введенного инициатора [7]. На первой стадии происходит образование и быстрое накопление олигомерного ПММА, содержащего на обоих концах цепи тритильные группы. Однако поскольку образование первичного радикала энергетически гораздо менее выгодно, чем образование третичного радикала, можно полагать, что в образовавшемся продукте лабильной является только одна концевая связь. Образовавшийся олигомер реинициирует полимеризацию на второй стадии процесса, что было подтверждено следующим независимым экспериментом. Олигомерный ПММА со средней степенью полимеризации, не превышающей 1–2 звена, был синтезирован при 20°C, т.е. в условиях, когда термораспад лабильной концевой связи практически не происходит. Было обнаружено, что полученный олигомер, добавленный к новой порции чистого мономера, реинициирует полимеризацию при 80°C, которая сопровождается образованием в системе высокомолекулярного продукта. При этом трансформация бимодальных ГПХ-криевых ПММА в ходе полимеризации подобна представленной на рис. 5.

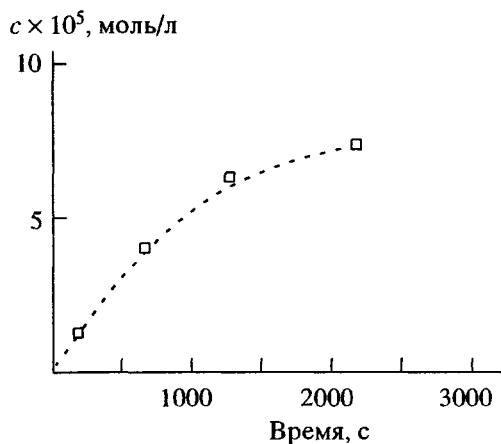


Рис. 7. Кинетическая кривая накопления аддуктов ФБН с ПММА-радикалом, образующимся при термолизе ПММА ($\bar{M}_n = 2.7 \times 10^4$) при 80°C. [ПММА] = 5.0×10^{-4} моль/л, [ФБН] = 0.1 моль/л.

Полимеризация на второй стадии характеризуется последовательным возрастанием средних ММ за счет образования высокомолекулярного полимера и постепенного расходования олигомерного ПММА. Скорость реинициирования в исследуемой системе оказывается на ~2 порядка меньше скорости инициирования, вследствие чего полимеризация на второй стадии медленно протекает в течение 2–3 суток.

В условиях “идеального” “псевдоживого” механизма полимеризация на второй стадии должна была бы протекать хотя и с меньшей, но с постоянной скоростью и сопровождаться последовательным нарастанием ММ вплоть до полного исчерпания мономера. Однако обнаружено, что на второй стадии полимеризации наблюдается небольшое автускорение реакции, а зависимость $\bar{M}_n = f(q)$ при

Молекулярно-массовые характеристики “выросшего” ПММА при полимеризации в массе при 80°C в системе MMA–макроинициатор ([MMA] = 8.74, [макроинициатор] = 1.0×10^{-3} моль/л)

Время, ч	Конверсия, %	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n
0.5	2.3	330	770	2.3
1	3.5	380	810	2.1
3	6.2	480	920	1.9
18	56.3	840	1400	1.7
87	95.8	980	1500	1.5

концентрации ГФЭ ниже 5.0×10^{-3} моль/л отклоняется от прямой на глубоких степенях превращения. Иными словами, "псевдоживой" ступенчатый механизм роста цепи в ходе второй стадии постепенно нарушается.

Это нарушение является принципиальным следствием применения в качестве инициатора соединения, распадающегося на два одинаковых малоактивных радикала X^{\cdot} (симметричный инифертер типа $X-X$ [2]). Если радикал X^{\cdot} , образующийся при распаде данного соединения, не способен к реакции с мономером, то такое соединение не может выполнять функции инициатора. Если же, как оказалось в случае ГФЭ, образующийся радикал способен присоединиться к мономеру, т.е. инициировать полимеризацию, то такая возможность, естественно, остается и при реинициировании, когда весь исходный инифертер полностью израсходован. При этом радикалы X^{\cdot} , участвующие в инициировании на второй стадии полимеризации, оказываются необратимо связанными за счет образования концевой нелабильной связи. Это вызовет нарушение эквимольности концентраций радикалов X^{\cdot} и макрорадикалов роста цепи R^{\cdot} , вследствие чего часть радикалов R^{\cdot} неизбежно будет погибать по механизму обычного квадратичного обрыва, приводя к образованию и накоплению "мертвого" полимера.

Соотношение скоростей реакции X^{\cdot} с макрорадикалом ($w_x = k_x[R^{\cdot}][X^{\cdot}]$) и с мономером ($w_u = k_u[X^{\cdot}][M]$) равно [16]

$$\frac{w_x}{w_u} = \frac{(k_x k_{-x}[PX])^{1/2}}{k_u[M]}$$

Можно считать, что концентрация образовавшегося на первой стадии полимеризации макроинициатора $[PX]$ близка к концентрации введенного ГФЭ. Из приведенного уравнения видно, что при прочих равных условиях повышение концентрации ГФЭ способствует увеличению отношения скорости обрыва макрорадикалов на тритильных радикалах к скорости инициирования, т.е. уменьшению вклада последней реакции в суммарный процесс полимеризации на второй стадии.

Другие возможные причины образования "мертвого" полимера при полимеризации с участием тритильных радикалов были рассмотрены нами ранее в работе [7]. Однако несмотря на то, что полимеризация в присутствии тритильных радикалов по ряду причин сопровождается образованием "мертвого" полимера, в целом при высоких концентрациях ГФЭ процесс протекает по ступенчатому "псевдоживому" механизму вплоть до глубоких степеней превращения.

В заключение авторы выражают благодарность В.А. Кабанову за обсуждение результатов и А.В. Оленину за ряд полезных советов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Otsu T., Yoshida M. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1982. V. 3. № 2. P. 127.
2. Bledzki A., Braun D. // Makromol. Chem. 1981. B. 182. № 5. S. 1047.
3. 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.
4. Greszta D., Mardare D., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 2. P. 638.
5. Georges M.K., Veregin R.P.N., Kazmaier P.M., Hammer G.K. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 9. P. 2987.
6. Mayo F., Gregg R. // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 1284.
7. Черникова Е.В., Гарина Е.С., Заремский М.Ю., Оленин А.В., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 10. С. 1638.
8. Conant J.B., Scherp H.W. // J. Am. Chem. Soc. 1931. V. 53. P. 1941.
9. Conant J.B., Chow B.F. // J. Am. Chem. Soc. 1933. V. 56. P. 3475.
10. Marvel C.S., Dec J., Corner J.O. // J. Am. Chem. Soc. 1945. V. 67. P. 1855.
11. Gomberg M. // Ber. 1904. B. 37. S. 2033.
12. Ziegler K. // Ann. 1933. B. 504. S. 131.
13. Mori S. // J. Liq. Chromatogr. 1990. V. 13. P. 1719.
14. Ziegler K. // Ann. 1930. B. 479. S. 277.
15. Jarrett H., Sloan G. // J. Am. Chem. Phys. 1954. V. 22. P. 1783.
16. Черникова Е.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1997.

**Pseudoliving Radical Polymerization
of Methyl Methacrylate Initiated by Hexaphenylethane**

**E. V. Chernikova, Z. A. Pokataeva, E. S. Garina,
M. B. Lachinov, and V. B. Golubev**

*Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia*

Abstract—The kinetics and mechanism of the radical thermal polymerization of methyl methacrylate initiated by hexaphenylethane (a source of triphenylmethyl radicals) were studied. It was found that polymerization in this system proceeds via a two-stage pseudoliving mechanism. The process is characterized by a successive increase in the molecular mass of the polymers and by suppression of the gel effect. The stages of initiation and reinitiation were investigated. It was shown that the pseudoliving mechanism of polymerization is violated at high conversions; the reasons for this phenomenon are discussed.