

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1998, том 40, № 7, с. 1205–1208

УДК 541.64:547.39:542.952

“ПСЕВДОЖИВАЯ” РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ДИНИТРИЛА АЗО-бис-ИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ И ГЕКСАФЕНИЛЭТАНА¹

© 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 04.02.98 г.

Изучены кинетические закономерности радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии бинарной инициирующей системы ДАК–гексафенилэтан, исследованы молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров во всем интервале конверсии мономера. Показано, что в присутствии избытка гексафенилэтана по сравнению с ДАК полимеризация переходит в режим “псевдоживого” процесса и характеризуется последовательным ростом ММ полимеров по ходу полимеризации и подавлением гель-эффекта на глубоких конверсиях.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы для контролируемого синтеза полимеров используют “псевдоживую” радикальную полимеризацию, протекающую по механизму обратимого ингибиравания [1–5]. При этом ограничение материальных цепей происходит вследствие рекомбинации макрорадикалов с низкомолекулярными малоактивными радикалами с образованием лабильного аддукта, способного к распаду с регенерацией того же макрорадикала. Низкомолекулярные малоактивные радикалы либо возникают в системе при распаде инициатора (инифертера) наряду с активными инициирующими радикалами [1, 2, 5], либо вводятся в смеси с инициирующим компонентом [3, 4]. В обоих случаях для реализации “идеального псевдоживого” механизма полимеризации малоактивный радикал должен участвовать только в реакции обрыва цепей.

К настоящему времени единственным примером “идеального” процесса является полимеризация стирола в присутствии бинарной системы, состоящей из инициатора (перекиси бензоила, ДАК) и стабильных нитроксильных радикалов (2,2,6,6-тетраметилпиперидил-1-оксила и его производ-

ных) [6]. В отличие от нитроксильных радикалов малоактивные радикалы (дитиокарбамильный, диокарбонильный, трифенилметильный и другие), образующиеся при распаде инифертеров, оказываются способными инициировать полимеризацию [7–10]. Закономерности полимеризации под действием бинарной системы инициатор–ингибитор в условиях, когда последний сам обнаруживает свойства инициатора, до сих пор не изучали. В этой связи в настоящей работе впервые исследованы закономерности полимеризации MMA под действием бинарной системы: классический радикальный инициатор ДАК–трифенилметильные радикалы; в качестве источника этих радикалов использовали гексафенилэтан (ГФЭ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГФЭ синтезировали по методике [11]. ДАК дважды перекристаллизовывали из раствора в абсолютном этаноле, затем сушили в вакууме до постоянной массы. MMA очищали от ингибитора по стандартной методике.

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. Кинетику полимеризации

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

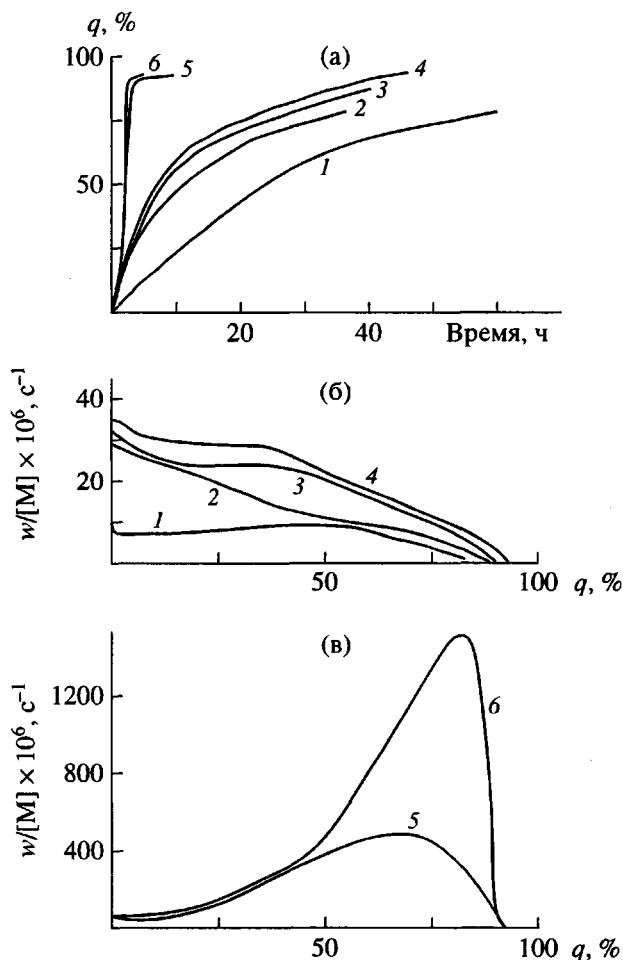


Рис. 1. Интегральные (а) и дифференциальные (б, в) кинетические кривые полимеризации MMA в массе при 80°C в различных системах при [ММА] = 8.7 моль/л: 1 – полимеризация MMA, инициированная ГФЭ, [ГФЭ] = 1.0 × 10⁻² моль/л; 2–5 – полимеризация MMA, инициированная бинарной системой ГФЭ–ДАК, [ДАК] = 1.0 × 10⁻³ моль/л, [ГФЭ] × 10³ = 10.0 (2), 7.5 (3), 5.0 (4) и 1.0 моль/л (5); 6 – полимеризация MMA, инициированная ДАК, [ДАК] = 1.0 × 10⁻³ моль/л.

исследовали калориметрическим методом на дифференциальном автоматическом калориметре ДАК-1-1а в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения. Интегрирование калориметрических кривых осуществляли методом Симпсона, контроль – 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 10⁴, 10⁵ и 10⁶ Å. Хроматограммы обрабатывали на

интеграторе “Data Module-730”. Пересчет средних ММ от калибровки по ПС-стандартам к ПММА проводили по формуле $\bar{M}_{\text{ПММА}} = 0.644 \bar{M}_{\text{ПС}}^{1.019}$ [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены интегральные и дифференциальные кинетические кривые полимеризации MMA, инициированной бинарной системой ГФЭ–ДАК, при различных концентрациях ГФЭ и постоянной концентрации ДАК (кривые 2–5). Для сравнения приведены кинетические кривые полимеризации MMA, инициированной ДАК (кривая 6) и ГФЭ (кривая 1). Видно, что скорость полимеризации, инициированной бинарной системой при $[\text{ГФЭ}] > [\text{ДАК}]$, во всей области степени превращения оказывается ниже, чем при полимеризации, инициированной ГФЭ. В этих условиях увеличение концентрации введенного ГФЭ приводит к уменьшению гель-эффекта вплоть до его подавления (рис. 1б, кривые 2–4) и понижению ММ полимеров, получаемых как на начальных, так и на глубоких степенях превращения (таблица). При этом продукты, синтезированные на начальных степенях превращения за одно и то же время полимеризации (0.5 ч), характеризуются существенно более широким ММР, чем в системе MMA–ДАК. Полидисперсность полимеров, образующихся в ходе полимеризации при $[\text{ГФЭ}] > [\text{ДАК}]$ на глубоких степенях превращения, близких к предельным, уменьшается по сравнению с ее значением на начальных степенях превращения (таблица).

Существенно, что в условиях эксперимента, когда гель-эффект полностью подавлен (рис. 1б, кривые 2–4), ММ полимеров, образовавшихся на глубоких степенях превращения в ходе полимеризации, инициированной бинарной системой ГФЭ–ДАК, заметно повышается по сравнению с начальными степенями превращения (таблица).

Конверсионная зависимость ММ полимеров, полученных в ходе полимеризации MMA, была исследована при $[\text{ГФЭ}] = 5.0 \times 10^{-3}$ моль/л и $[\text{ДАК}] = 1.0 \times 10^{-3}$ моль/л. Из рис. 2 видно, что \bar{M}_n линейно возрастает с конверсией во всем исследованном интервале степеней превращения. Линейное увеличение \bar{M}_n образующихся продуктов с конверсией является наиболее характерным признаком “псевдоживой” радикальной полимеризации [3].

Рассмотренные закономерности полимеризации в системе MMA–ГФЭ–ДАК позволяют предположить следующий механизм этого процесса.

ГФЭ при 80°C почти полностью диссоциирует с образованием трифенилметильных радикалов,

которые обладают способностью с заметной скоростью присоединяться к двойной связи мономеров, инициируя таким образом полимеризацию [13]. Для системы ГФЭ–ММА константа скорости этой реакции при 80°C, определенная нами методом ЭПР по убыли концентрации трифенилметильных радикалов, составила $\sim 10^{-3}$ л/моль с [10]. Значение скорости инициирования, рассчитанное при $[ГФЭ] = 5.0 \times 10^{-3}$ моль/л, оказалось равным $\sim 5 \times 10^{-5}$ моль/л с. Параллельно с этой реакцией происходит реакция инициирования за счет термораспада ДАК, скорость которой составляет $\sim 5 \times 10^{-8}$ моль/л с [14]. Очевидно, что в таких условиях инициированием за счет распада ДАК в начале процесса можно пренебречь.

При относительно высокой начальной концентрации трифенилметильных радикалов, как было показано нами ранее, в начале процесса гибель радикалов роста в основном происходит путем их обратимой рекомбинации с трифенилметильными радикалами, что приводит к образованию олигомерных продуктов, концентрация которых близка к начальной концентрации ГФЭ. Образующаяся концевая связь оказывается лабильной и способной к термическому распаду, т.е. полученные олигомеры способны к реинициированию полимеризации. Измеренная методом спиновой ловушки константа скорости указанной реакции k_x , равная $\sim 10^{-4}$ с⁻¹, близка к константе распада ДАК в этих условиях [10].

Таким образом, после того, как весь исходный ГФЭ израсходуется на реакции инициирования и обрыва образовавшихся цепей (концентрация ГФЭ понижается в 10 раз за 17 мин), полимеризация продолжается как за счет реинициирования, так и за счет инициирования вследствие распада ДАК. Соотношение скоростей этих процессов при близких значениях констант скоростей распада инициаторов определяется соотношением концентраций ГФЭ (и соответственно олигомеров) и ДАК.

В условиях избытка исходного ГФЭ по сравнению с ДАК основным механизмом гибели радикалов роста остается их взаимодействие с низкомолекулярным трифенилметильным радикалом; вероятность такого процесса, естественно, не зависит от того, по какому из двух механизмов образовалась данная полимерная цепь. Это обстоятельство и определяет “живой” характер полимеризации – последовательное увеличение ММ образующегося полимера на протяжении всего процесса и практическое отсутствие гель-эффекта.

Следует отметить, что к макрорадикалам, образующимся в результате реинициирования, по ходу процесса постоянно добавляются новые макрорадикалы, которые возникают как из-за продолжающегося термораспада ДАК, так и за счет присоединения к мономеру части трифенилметильных радикалов, возникающих при диссоциации “живых” цепей. Последняя реакция приводит

к влиянию концентрации ГФЭ на молекулярно-массовые характеристики ПММА, образующегося в системе ММА–ДАК в массе при 80°C ($[ММА] = 8.7$, $[ДАК] = 1.0 \times 10^{-3}$ моль/л)

$[ГФЭ] \times 10^3$, моль/л	$q, \%$	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n
0	6.6	170	350	2.1
	94.3	210	700	3.3
1.0	6.2	65	180	3.0
	92.3	170	690	4.1
5.0	5.0	27	110	4.1
	95.4	130	360	2.8
7.5	4.5	11	80	7.2
	87.2	90	310	3.4
10.0	3.7	10	75	7.5
	78.0	20	110	5.5

к необратимому связыванию части трифенилметильных радикалов. Таким образом, наличие этих процессов нарушает баланс между концентрациями макрорадикалов и трифенилметильных радикалов, в результате чего избыток макрорадикалов неизбежно погибает путем обычного квадратичного обрыва, и в системе образуется “мертвый” полимер. Соотношение скоростей двух возможных процессов обрыва в первую очередь зависит от соотношения концентраций ГФЭ и ДАК. При уменьшении концентрации ГФЭ вероятность обычного квадратичного обрыва макрорадикалов возрастает. При $[ГФЭ] \sim [ДАК]$ это приводит к появлению заметного гель-эффекта (рис. 1в, кривая 5). С увеличением концентрации ГФЭ при прочих равных условиях доля гибели макрорадикалов путем их

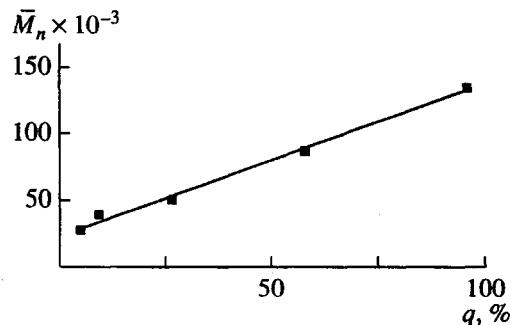


Рис. 2. Зависимость \bar{M}_n от степени превращения мономера q в ходе полимеризации MMA, инициированной бинарной системой ГФЭ–ДАК, в массе при 80°C. $[ММА] = 8.7$, $[ГФЭ] = 5.0 \times 10^{-3}$ и $[ДАК] = 1.0 \times 10^{-3}$ моль/л.

рекомбинации с трифенилметильными радикалами возрастает, и характер всего процесса оказывается близким к "живому".

Таким образом, впервые показано, что введение трифенилметильных радикалов в обычную радикальную полимеризацию позволяет перевести процесс в режим "псевдоживой" полимеризации. При этом преимущественным видом обрыва цепи при условии $[ГФЭ] > [ДАК]$ является обрыв на трифенилметильных радикалах, а последующая регенерация активных центров происходит за счет распада образующихся концевых термоботильных связей макромолекул.

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., Tazaki T. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1982. № 3. P. 133.
2. 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.
3. Greszta D., Mardare D., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 2. P. 638.
4. Georges M.K., Veregin R.P.N., Kazmaier P.M., Hamer G.K. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 9. P. 2987.
5. 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.
6. Georges M.K., Saham M., Veregin R.P.N., Hamer G.K., Kazmaier P.M. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1994. V. 35. № 2. P. 737.
7. Bledzky A., Brayn D. // Makromol. Chem. 1981. B. 182. № 5. S. 1047.
8. Заремский М.Ю., Мельников С.М., Оленин А.В., Кучанов С.И., Гарина Е.С., Лачинов М.Б., Голубев В.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 6. С. 404.
9. Заремский М.Ю., Ляхов А.А., Гарина Е.С., Лачинов М.Б. // Докл. РАН. 1996. Т. 347. № 6. С. 766.
10. Черникова Е.В., Покатаева З.А., Гарина Е.С., Лачинов М.Б., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 221.
11. Gomberg M. // Ber. 1904. B. 37. S. 2033.
12. Mori S. // J. Liq. Chromatogr. 1990. V. 13. P. 1719.
13. Mayo F., Gregg R. // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 1284.
14. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. 1966. М.: Наука, 1966. С. 51.

Pseudoliving Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Azobisisobutyronitrile and 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 of the radical polymerization of methyl methacrylate initiated by an AIBN–hexaphenylethane initiating system was studied, and the molecular mass characteristics of the resulting polymers were investigated within the entire range of monomer conversions. It was found that, when hexaphenylethane was in excess with respect to AIBN, polymerization proceeds according to a two-stage pseudoliving mechanism, and the process is characterized by a successive increase in the molecular mass of the polymers and by suppression of the gel effect at high conversions.