

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2000, том 42, № 3, с. 530–533

УДК 541(515+64):542.952

КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ТЕРМОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛАКРИЛАТА

© 2000 г. Е. В. Черникова, З. А. Покатаева, Е. С. Гарина

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

Поступила в редакцию 16.02.99 г.

Принята в печать 05.10.99 г.

Изучены кинетические закономерности термоинициированной радикальной полимеризации метилакрилата в массе в присутствии фенилазотрифенилметана; исследованы закономерности изменения молекулярно-массовых характеристик полиметилакрилата в ходе процесса. Установлено, что полимеризация осуществляется по двустадийному псевдоживому механизму и характеризуется линейным возрастанием среднечисленной молекулярной массы полимера с конверсией, а гель-эффект полностью подавляется. Показана возможность осуществления контролируемого синтеза полиметилакрилата в массе при высокой температуре.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что псевдоживой механизм термической радикальной полимеризации может быть реализован под действием таких инициаторов, как тетраарилэтаны, дитиокарбаматы, дисульфиды, арилазотриарилметаны [1–5]. Малоактивные радикалы, возникающие при термораспаде этих соединений, рекомбинируют с растущими макрорадикалами, образуя на конце полимерной цепи лабильную связь, также способную к термораспаду с регенерацией того же макрорадикала роста. Таким образом, ранее погибшие макрорадикалы вновь “оживают” и могут продолжать реакцию роста цепи, следствием чего является последовательное увеличение ММ полимера по ходу полимеризации.

К настоящему времени псевдоживые радикальные процессы термической гомополимеризации реализованы и хорошо изучены лишь для стиrola, метилметакрилата (ММА) и некоторых других производных метакриловой кислоты [6]. Так, нами показано, что термополимеризация MMA в присутствии фенилазотрифенилметана (ФАТ) $C_6H_5N=NC(C_6H_5)_3$, распадающегося с образованием активного инициирующего фенильного и малоактивного ингибирующего трифенилметиль-

ного радикалов, осуществляется по псевдоживому механизму в широком интервале степеней конверсии. При этом вследствие резкого различия в скоростях термораспада исходного инициатора ФАТ по связи C–N и макроинициатора, образующегося в ходе полимеризации, по лабильной концевой связи C–C, процесс протекает по двустадийному механизму [5].

В настоящей работе мы впервые исследовали закономерности термической полимеризации метилакрилата в массе в присутствии ФАТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ФАТ синтезировали по методике [7]. Метилакрилат очищали от ингибитора по стандартной методике.

Термоинициированную полимеризацию метилакрилата проводили в массе в отсутствие кислорода при 100°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 ис-

пользовали значение энталпии полимеризации метилакрилата $\Delta H = -78.2 \text{ кДж/моль}$ [8].

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом ГПХ в ТГФ при 35°C на жидкостном хроматографе "Waters" с рефрактометрическим детектором и колонками, наполненными ультрастирогелем с размером пор 10^3 , 10^5 \AA и линейной колонкой. Хроматограммы обрабатывали на интеграторе "Data Module-730".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что при высоких температурах в присутствии обычных инициаторов радикальная полимеризация метилакрилата в массе характеризуется резким автоускорением, которое начинается, в отличие от большинства других мономеров, уже на самых ранних стадиях, и реакция протекает в режиме гель-эффекта вплоть до исчерпания мономера [9]. Типичная интегральная кинетическая кривая полимеризации метилакрилата, полученная нами при 100°C в присутствии ДАК, представлена на рис. 1а (кривая 1), а на рис. 1б (кривая 1) – дифференциальная кинетическая кривая полимеризации. Характерно, что в этих условиях образуется малопрозрачный полиметилакрилат, который не растворяется, а лишь ограниченно набухает в органических растворителях.

В присутствии в качестве инициатора ФАТ закономерности полимеризации метилакрилата качественно меняются. Из рис. 1а и 1б (кривые 2) видно, что скорость полимеризации, инициированной ФАТ, во всем интервале степеней превращения оказывается существенно более низкой, чем инициированной ДАК, взятым в той же мольной концентрации, а гель-эффект полностью подавляется. При этом полиметилакрилат, полученный на глубоких степенях конверсии, хорошо растворяется в органических растворителях и представляет собой прозрачный полимер со среднечисленной молекулярной массой, равной $\sim 10^5$ (рис. 2). Отсутствие гель-эффекта при радикальной полимеризации в массе в условиях образования высокомолекулярного полимера является одним из признаков протекания реакции по механизму псевдоживых цепей и обусловлено подавлением реакции квадратичного обрыва макрорадикалов реакцией их обрыва на малоактивных, в данном случае, трифенилметильных радикалах.

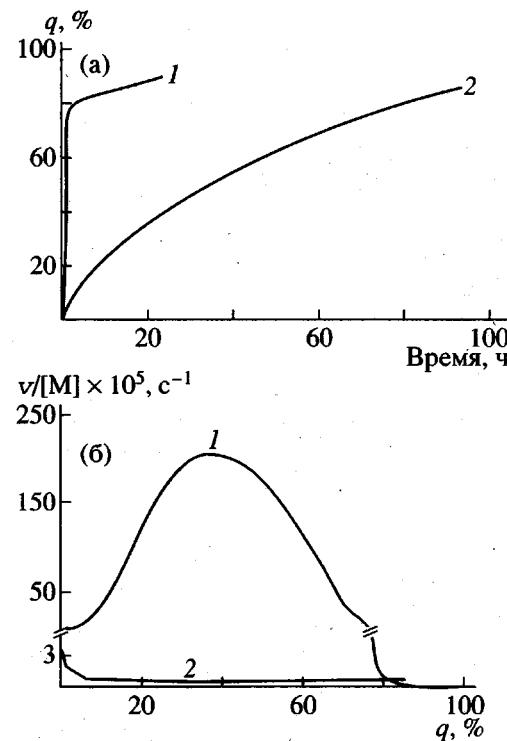


Рис. 1. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кинетические кривые полимеризации метилакрилата в массе при 100°C для систем метилакрилат–ДАК (1) и метилакрилат–ФАТ (2). [Метилакрилат] = 10.6, [ДАК] = [ФАТ] = 1.0×10^{-2} моль/л.

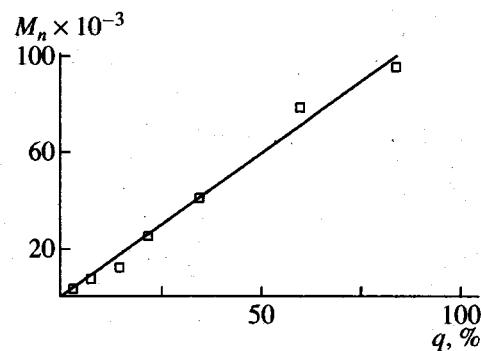


Рис. 2. Зависимость M_n от степени превращения мономера q в ходе полимеризации метилакрилата в массе при 100°C , инициированной ФАТ. [ФАТ] = 1.0×10^{-2} , [метилакрилат] = 10.6 моль/л.

Наиболее полную информацию о реализации псевдоживого механизма дает изучение закономерностей изменения молекулярно-массовых характеристик полимера в ходе полимеризации. На рис. 2 представлена конверсионная зависимость M_n полиметилакрилата. Видно, что во всем интервале степеней превращения M_n линейно возрастает с конверсией. Это свидетельствует о том,

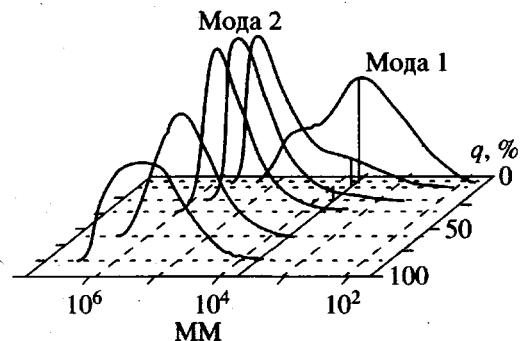


Рис. 3. Изменение кривых ГПХ полимера, образующегося в ходе полимеризации метилакрилата в массе при 100°C, инициированной ФАТ, со степенью превращения мономера q . [ФАТ] = 1.0×10^{-2} , [метилакрилат] = 10.6 моль/л.

что практически все имеющиеся в системе полимерные цепи до глубоких степеней превращения остаются способными к термореинициированию и, следовательно, к росту по псевдоживому механизму. Подтверждением этого является тот факт, что выделенный на одной из начальных конверсий полиметилакрилат и добавленный к новой порции мономера реинициирует полимеризацию при 100°C с образованием высокомолекулярного полимера, растворимого в органических растворителях.

На рис. 3 представлены нормированные к единичной площади ГПХ-кривые образцов полиметилакрилата, выделенных при разных конверсиях в ходе полимеризации. Видно, что полиметилакрилат, образующийся на начальных стадиях превращения, характеризуется бимодальной хроматограммой. Положение первой моды, отвечающей олигомерному продукту, не меняется в ходе процесса, а площадь ее быстро уменьшается. После степени превращения $\sim 20\%$ олигомерная мода исчезает, и хроматограмма образующегося полимера становится унимодальной. Вторая, а затем и единственная мода последовательно сдвигается в область все более высоких молекулярных масс вплоть до глубоких степеней превращения. Подобное конверсионное изменение ММР обнаружено нами также при изучении закономерностей полимеризации в системе ММА-ФАТ и свидетельствует о двустадийном характере псевдоживого полимеризационного процесса [5].

Первая короткая стадия полимеризации метилакрилата обусловлена очень быстрым распадом ФАТ и его расходом на реакции инициирования фенильными радикалами и последующего обрыва растущих цепей на трифенилметильных радикалах. Период полураспада $\tau_{1/2}$ ФАТ при 100°C

составляет не более 9 с, т.е. по крайней мере на 4 порядка меньше времени полупревращения мономера [10]. На этой быстрой стадии происходит накопление олигомерного полиметилакрилата со средней степенью полимеризации около 30, содержащего лабильную концевую трифенилметильную группу $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Вторая стадия полимеризации, продолжающаяся в течение нескольких суток, характеризуется образованием высокомолекулярного полиметилакрилата и непрерывным возрастанием средних величин его ММ. В начале второй стадии реинициирование цепей происходит в основном в результате термораспада концевой лабильной связи в накопленном олигомерном продукте (рис. 3, мода 1). На этом же этапе наблюдается понижение скорости полимеризации, связанное, по-видимому, как и в системе ММА-ФАТ, с резким различием в скоростях первичного инициирования и реинициирования за счет изменения химической природы термолабильной связи [5]. По мере исчерпания олигомерного инициатора и постепенного увеличения степени полимеризации макроинициатора (рис. 3, мода 2) скорость полимеризации продолжает заметно понижаться. Это может быть обусловлено показанным ранее уменьшением скорости реинициирования по мере роста степени полимеризации P_n макроинициатора до некоторой предельной величины, равной в нашем случае ~ 100 [11, 12]. При дальнейшем увеличении P_n (после достижения конверсии, равной $\sim 10\%$) скорость полимеризации перестает понижаться и остается практически постоянной вплоть до глубоких степеней превращения (рис. 1б, кривая 2).

Коэффициент полидисперсности M_w/M_n полимерных продуктов, полученных в интервале степеней конверсии 4 – 60%, в ходе полимеризации уменьшается от 6.2 до 2.8. К концу реакции значение коэффициента полидисперсности увеличивается и при достижении предельной степени конверсии становится равным 3.8. Уширение ММР на глубоких конверсиях может быть обусловлено накоплением в системе некоторого количества "мертвого" полимера, причины образования которого при полимеризации с участием трифенилметильных радикалов были подробно рассмотрены нами ранее [5]. Однако экспериментальные данные в их совокупности позволяют считать, что в целом полимеризация метилакрилата в присутствии ФАТ протекает по псевдоживому механизму во всем интервале степеней конверсии.

В заключение авторы выражают благодарность В.Б. Голубеву и М.Б. Лачинову за обсужде-

ние результатов, а также В.А. Кабанову, внесшему в ходе обсуждения важные дополнения и поправки в окончательный вариант статьи.

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментального естествознания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bledzki A., Braun D. // Makromol. Chem. 1981. V. 182. № 5. S. 1047.
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. Otsu T., Yoshida M. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1982. V. 3. № 2. P. 127.
4. Otsu T., Tazaki T. // Polym. Bull. 1986. V. 16. P. 277.
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. Otsu T., Matsumoto A. // Adv. Polym. Sci. 1998. V. 136. P. 75.
7. Kryger R., Lorand J. // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 7589.
8. Липатов Ю.С., Несторов А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971. С. 82.
9. Бемфорд К., Барб У., Дженкинс А., Оньон П. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. С. 107.
10. Alder M., Leffler J. // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 1425.
11. Кучанов С.И. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1346.
12. Голубев В.Б., Заремский М.Ю., Мельников С.М., Оленин А.В., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 320.

Controlled Radical Polymerization of Methyl Acrylate Initiated by Phenylazotriphenylmethane

E. V. Chernikova, Z. A. Pokataeva, and E. S. Garina

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

Abstract—Kinetics of the bulk thermal radical polymerization of methyl acrylate initiated by phenylazotriphenylmethane was studied and variation of the molecular mass characteristics during the polymerization process was determined. It is established that the polymerization proceeds by a two-stage pseudoliving mechanism, with the number-average MM of the increasing linearly with conversion and the gel effect being completely suppressed. The possibility to perform a controlled bulk polymerization of methyl acrylate at high temperature is demonstrated.