

А. И. БОЛЬШАКОВ, А. И. МИХАЙЛОВ, И. М. БАРКАЛОВ,
член-корреспондент АН СССР В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ
В СПИРТОВОЙ МАТРИЦЕ МЕТОДОМ Э. П. Р.
И КАЛОРИМЕТРИИ**

Как показано ранее (¹, ²), при полимеризации в твердом состоянии ряда мономеров вдали от точек фазовых переходов подача мономера к активному центру растущей цепи происходит за счет трансляционной подвижности молекул мономера. При этом существенным образом должны сказываться межмолекулярные взаимодействия и влияние окружающей матрицы. Представляет принципиальный интерес создать условия, когда одновременно обеспечивается эффективный рост полимерной цепи, а рекомбинация макрорадикалов сильно затруднена. При этих условиях полимеризация будет протекать с высокими скоростями при весьма низких температурах, и можно будет судить об истинных кинетических параметрах взаимодействия мономера с активным центром. Такие условия, как будет видно из дальнейшего, реализуются при переходе из стеклообразного состояния в переохлажденную жидкость систем — стеклообразная матрица — мономер.

В настоящей работе исследовалась система акриловая кислота (АК) — этиловый спирт (ЭТ). Для исследования кинетики полимеризации АК в спирте использовали диатермический калориметр (³) и радиоспектрометр ЭПР-2-ИХФ (описание методик см. (¹, ²)).

При разогреве в калориметре быстро замороженных образцов ЭТ и растворов АК в ЭТ, как видно на рис. 1, при $T = T_g$ наблюдается характерное изменение теплоемкости — «ступенька», связанное с переходом из стеклообразного состояния в переохлажденную жидкость. Далее для чистого ЭТ ($T_g \approx 92^\circ \text{K}$) и слабых растворов АК в ЭТ ($\leq 10\%$ АК) переохлажденная жидкость закристаллизовывается, и на калориметрической кривой наблюдается соответствующее тепловыделение (рис. 1а, б). При более высоких температурах наблюдается плавление кристаллического спирта т. пл. 161°K (см. рис. 1а).

Однако по мере увеличения концентрации АК кристаллизация переохлажденного раствора после его растекловывания становится все более затрудненной и при 17 вес. % АК переохлажденный раствор вообще не кристаллизуется ($T_g \approx 102^\circ \text{K}$). На калориметрической кривой размораживания такого раствора удается наблюдать лишь «ступеньку» — переход из стеклообразного состояния в переохлажденную жидкость (рис. 1в). При дальнейшем повышении концентрации (выше 40%) начинается выделение АК в отдельную фазу. Поэтому все дальнейшие кинетические исследования были проведены с 17% раствором АК в ЭТ, поскольку для этого раствора удается предотвратить кристаллизацию после растекловывания. При размораживании облученного при 77°K γ -лучами Co^{60} раствора АК в этаноле на калориметрической кривой (рис. 1г) после «ступеньки» ($T_g \approx 102^\circ \text{K}$) растекловывания наблюдается интенсивное тепловыделение, связанное с полимеризацией АК. Общий выход полимера при этом достигает 80% (рис. 2а). При несколько более низкой темпера-

туре ($\approx 108^\circ\text{K}$) по спектрам э.п.р. регистрируется переход мономерных радикалов АК (R_M) и спиртовой матрицы и радикалы растущей полимерной цепи (R_p) $R-C_\beta H_2-C_\alpha H-COOH$ (рис. 3). При этом в переохлажденной жидкости этот радикал принимает конформацию с углом $\varphi \approx 75^\circ$ между осью орбитали неспаренного электрона и проекцией $R-C_\beta$ связи на плоскость, перпендикулярную $C_\beta-C_\alpha$ -связи, так что расщепления на протонах составляют $\Delta H_{\beta_1} = \Delta H_\alpha = 18,5$ э, $\Delta H_{\beta_2} = 40$ э, а спектр э.п.р. состоит из дублета триплетов с соотношением интенсивностей 1:2:2:2:1

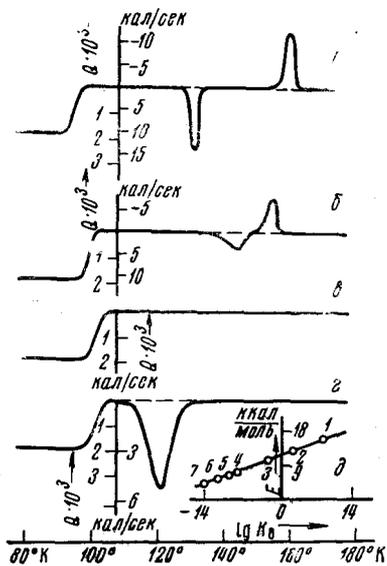


Рис. 1

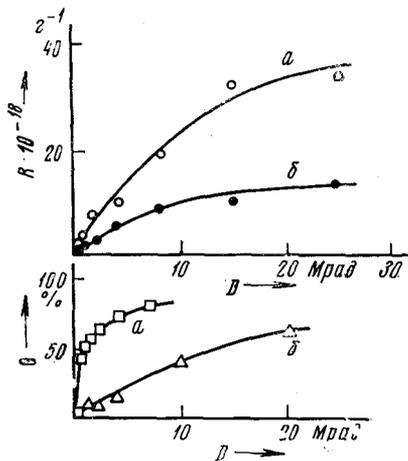


Рис. 2

Рис. 1. Колориметрические кривые чистого этанола (Эт) (а), 10% раствора АК в ЭТ (б) 17% раствора АК в ЭТ (в), 17% раствора АК в ЭТ, γ -облученного при 77°C (г) ($D = 2$ Мрад); д — изменение эффективных аррениусовских параметров ($E_{\text{эфф}}$, K_0 эфф) от дозы облучения (D) для процесса полимеризации АК в ЭТ (АК = 17 вес. %). 1 — $D = 0,5$ Мрад, 2 — 1, 3 — 2, 4 — 4, 5 — 7, 6 — 10, 7 — 20 Мрад

Рис. 2. Зависимость общего выхода полимера θ и концентрации активных центров мономера (а) и растущей полимерной цепи (б) от дозы облучения: а — облучение при 77°K и медленный разогрев в калориметре, б — облучение при 115°K

(рис. 3б). При повышении температуры до 120°K начинается гибель R_p (рис. 3г), т. е. макрорадикалы приобретают трансляционную подвижность. При этом они, по-видимому, «сворачиваются», окружают себя полимерными звеньями, принимают обычную для полимерной матрицы конформацию с $\varphi = 15^\circ$ и дают триплетный спектр э.п.р. (рис. 3в) ($^2, ^5$).

Наряду с реакцией зарождения цепи $R_M \rightarrow R_p$, часть R_M рекомбинирует, так что $[R_p] \approx 0,5[R_M]_0$ (для дозы 2 Мрад). При дальнейшем разогреве в области $110-120^\circ\text{K}$, когда протекает полимеризация АК, концентрация R_p остается постоянной (рис. 2). С увеличением дозы предварительного облучения увеличивается концентрация R_p и симбатно с нею увеличивается скорость постполимеризации.

Такие скорости полимеризации, как в переохлажденном растворе АК — ЭТ, в твердой АК достигаются лишь при температурах на $70-80^\circ$ выше и это при отсутствии обрыва макрорадикалов в том и другом случаях (2). Этот факт наглядно демонстрирует решающую роль матрицы и межмолекулярных взаимодействий. Однако и в случае переохлажденного раствора АК — ЭТ полимеризацию все еще лимитируют межмолекулярные взаимодействия, так как скорость полимеризации имеет резкую температурную зависимость ($E_{\text{эфф}} = 10$ ккал/моль).

Следовательно, если получить твердые растворы АК в матрице, «размягчающейся» при более низких температурах, то, возможно, удастся еще снизить температуру протекания полимеризации АК. Подобный эксперимент представляет принципиальный интерес, так как позволит ближе подойти к характеристике чисто химического взаимодействия мономера с активным центром.

Как можно оценить из начального участка кривых гибели R_M (рис. 3з), они обладают трансляционной подвижностью с частотой $\nu_t \approx 2 \cdot 10^{-2}$ сек $^{-1}$.

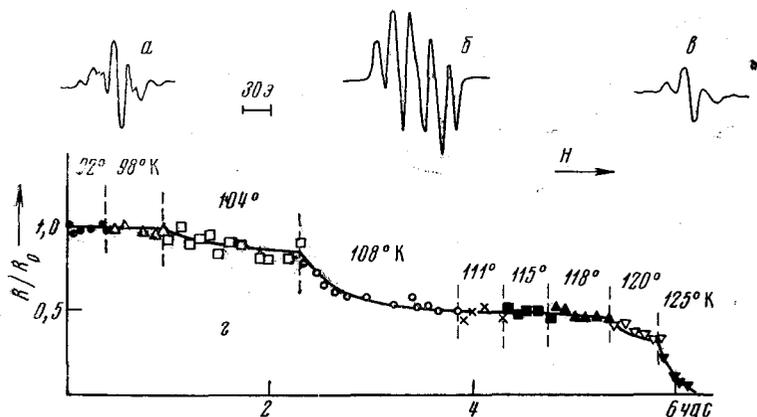


Рис. 3. Спектры э.п.р. γ -облученного (при 77° K $D = 2$ Мрад) раствора АК в ЭТ: а — $T = 77^\circ$ K (R_M), б — образец разогрет до 110° K 30 мин. (R_p), в — $T = 121^\circ$ K, з — кинетика гибели радикалов в облученном (при 77° K $D = 2$ Мрад) растворе АК в ЭТ при различных температурах ($[R_M]_0 \sim 3 \cdot 10^{18}$ г $^{-1}$)

Примерно такой же подвижностью обладают и молекулы АК. Присоединение же их к активному центру происходит с частотой $\nu_p \approx 1,3 \cdot 10^{-3}$ сек $^{-1}$ (из величин скорости полимеризации рис. 1з, д). Практически к той же величине мы приходим при оценке (по изменению вида спектров э.п.р.) частоты актов зарождения: $R_M + M \xrightarrow{k_i} R_p \nu_i \sim 10^{-3}$ сек $^{-1}$. Частоты же реориентационной подвижности ν_r в этой системе $10^8 \gg \nu_p \geq 10^3$ сек $^{-1}$ (рис. 3б и в').

Таким образом получаем, что $\nu_r \gg \nu_t \gg \nu_p, \nu_i$, т. е. рассмотренные виды молекулярной подвижности не лимитируют акта роста полимерной цепи. Тем не менее, аррениусовские параметры константы скорости роста имеют сильно завышенные значения и изменяются с увеличением дозы облучения, что прямо свидетельствует о кооперативности процесса (компенсационный эффект (4) рис. 1д) и влиянии окружающей матрицы. Следовательно, акт присоединения мономера продолжает лимитировать какой-то третий тип молекулярных движений.

После того как частицы R_p и M сблизилась требуемым образом за счет трансляционных и реориентационных перемещений, лимитирующей стадией, видимо, становятся стерические деформации реагирующих групп (7). Так например, при изменении электронной гибридизации Sp_2 в Sp_3

группы $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ и $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ перестают быть плоскими. Для такой пере-

стройки необходимо, очевидно, преодолеть силы не только внутри, но и межмолекулярных взаимодействий. Таким образом, как при полимеризации в растворе АК в ЭТ так, видимо, и в кинетическом режиме полимеризации твердой АК (2) лимитирующей стадией является процесс стерической деформации молекул в акте присоединения мономера, причем в обоих случаях преодолеваются в основном барьеры межмолекулярных

взаимодействий. Значит полимеризация АК в подходящих матрицах может наблюдаться и при более низких температурах. В этой связи мы предполагаем провести полимеризацию АК в матрице, например, инертных газов при еще более низких температурах.

Другой путь снижения активационных барьеров полимеризации, заключается в уменьшении стерических деформаций. Высокая активность формальдегида к низкотемпературной полимеризации (⁸, ⁹), видимо, связана с тем, что при росте цепи активный центр (который в этом случае не имеет боковых групп), не требует изменения валентных углов.

Для первого акта присоединения ($R_M + M$) при полимеризации АК необходимо, чтобы $k_i[M]_0 \geq k_R[R_M]_0$ (k_R — константа реакции $R_M + R_M$), так как предельная степень превращения R_M в R_p есть $[R_p]_\infty / [R_M]_0 = (k_i[M]_0 / (k_i[R]_0)) \ln (k_R[R_M]_0 / k_i[M]_0)$.

Это соотношение хорошо выполняется в нашем случае. При $110^\circ K$ $[R_p] / [R_M]_0 \approx 0,5$ и $k_i[M]_0 \approx 0,4k_R[R_M]_0 \approx 3 \cdot 10^{-4}$ сек. Сам факт гибели части радикалов означает, что зарождение цепи происходит не при каждом «соударении» радикала с мономером и еще раз доказывает, что трансляционные перемещения не являются лимитирующими.

При увеличении длины растущей цепи ее трансляционная подвижность падает, а вместе с этим падает и вероятность обрыва. Так, на рис. 2 видно, что несмотря на повышение температуры $[R_p]$ остается постоянной вплоть до $120^\circ K$, когда вязкость раствора настолько понижается, что становится возможным перемещение и рекомбинация макрорадикалов. Этому соответствует спад скорости полимеризации АК на рис. 1г.

Таким образом, интенсивное протекание полимеризации АК в ЭТ при столь низких температурах прежде всего обязано ослаблению межмолекулярных взаимодействий и, по-видимому, облегчению конфигурационных перестроек реагирующих групп. Эффективная низкотемпературная полимеризация при размораживании облученных застеклованных мономеров (или их растворов) обусловлена двумя факторами: 1) при постепенном разогреве застеклованных образцов сначала создаются оптимальные условия для зарождения цепей (при высокой вязкости, когда $k_i[M] \geq k_R[R_M]$) и происходит образование олигомерного активного центра, 2) после зарождения олигомерных активных центров скорость полимеризации можно значительно увеличить дальнейшим повышением температуры (и понижением вязкости переохлажденной жидкости), так как с ростом длины цепи трансляционная подвижность макрорадикалов резко падает и полимеризация протекает практически без обрыва. В противном случае, если первичные радикалы R_M создавать сразу в растворе с малой вязкостью (облучение при $115^\circ K$), то общий выход полимера резко падает (рис. 2б).

Авторы выражают благодарность В. А. Бендерскому за обсуждение результатов.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
7 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Большаков, В. П. Мельников и др., Хим. высоких энергий, 5, № 1 (1971). ² А. И. Большаков, А. И. Михайлов и др., Препринт, ФИХФ, Черноголовка, 1971. ³ А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин и др., Хим. высоких энергий, 3, 460 (1960). ⁴ Я. С. Лебедев, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, 1, 496 (1960); А. И. Михайлов, Я. С. Лебедев, ЖФХ, 42, 1005 (1968). ⁵ П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радциг, Усп. хим., 38, 593 (1969). ⁶ А. И. Большаков, А. И. Михайлов, В. И. Гольдманский, ДАН, 198, 1356 (1971). ⁷ С. Т. Mortimer, Reaction Heats and Bond Strengths, 1962. ⁸ Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан и др., Препринт, ФИХФ, Черноголовка, 1971. ⁹ Д. П. Кирюхин, А. М. Каплан и др., ДАН, 199, 857 (1971).