

Е. С. ГАРИНА, Т. М. КУЗНЕЦОВА, В. П. ЗУБОВ,
член-корреспондент АН СССР В. А. КАБАНОВ

БЕЗОБРЫВНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

В ряде работ (см., например, ⁽¹⁾) было показано, что использование комплексообразующих модификаторов дает возможность в широких пределах управлять скоростями элементарных стадий радикальной полимеризации, позволяя, в частности, существенно увеличивать скорости полимеризации и молекулярные веса получаемых продуктов. Кинетические эффекты, вызываемые введением модификаторов, удавалось объяснить в рамках классической схемы обычной гомогенной радикальной полимеризации при учете, в частности, реакции бимолекулярного обрыва цепи как обязательной кинетической стадии процесса. При этом время жизни активных центров остается малым и составляет величину порядка

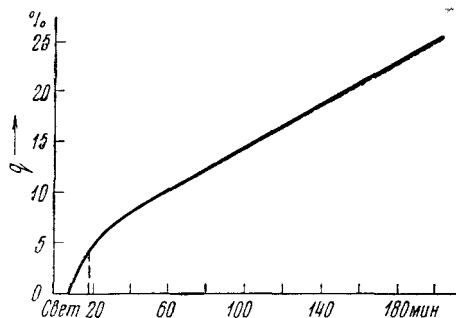


Рис. 1. Кинетическая кривая постполимеризации в системе $\text{MMA} : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1 : 6$

нескольких секунд, т. е. полимеризация должна быстро прекращаться после выключения источника инициирования. При исследовании фотоинициированной полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии ортофосфорной кислоты (H_3PO_4) наряду с уже описанным в работе ⁽²⁾ эффектом увеличения начальной скорости процесса нами обнаружено, что после выключения источника у.-ф. света процесс полимеризации не затухает, а продолжается с постоянной, хотя и несколько меньшей, чем световая, скоростью вплоть до практически полного исчерпания мономера (полимеризация без освещения у.-ф. светом отсутствует). При этом система остается внешне гомогенной. Минимальная степень превращения, после которой удается зафиксировать незатухающий постэффект, равна 0,5%. Типичная кинетическая кривая подобной полимеризации представлена на рис. 1. Существование постэффекта позволяет полагать, что в присутствии фосфорной кислоты в системе возникают долгоживущие макрорадикалы, ведущие фактически безобрывную полимеризацию ММА. В данной работе исследуется механизм этого процесса.

Кинетические закономерности полимеризации ММА в присутствии H_3PO_4 изучали при соотношениях $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{MMA}]$ от 0,3 до 6. Полимеризацию проводили при температуре 25° под действием у.-ф. света с λ 365 мμ в присутствии бензила в качестве сенсibilизатора ($C = 1,4 \cdot 10^{-4}$ мол/л). Кинетику полимеризации исследовали dilatометрическим методом.

Порядок реакции по скорости инициирования при $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{MMA}] = 6$, определенный из зависимости начальных скоростей полимеризации от интенсивности у.-ф. света, оказался равным 0,6.

Определение порядка реакции (n) по концентрации мономера проводили путем измерения начальных скоростей полимеризации при различных концентрациях ММА в присутствии разбавителя — этилацетата (ЭА). Мольное соотношение $[MMA + ЭА]/[H_3PO_4]$, равное 1:6, поддерживалось постоянным во всех опытах. Выбор ЭА в качестве разбавителя определялся, во-первых, тем, что его сложноэфирная группа обладает основностью, близкой к основности сложноэфирной группы ММА (³). Во-вторых, константа передачи цепи полиметилметакрилатными радикалами через ЭА мала и близка по величине к константе самопередачи ММА (⁴). Действительно, введение ЭА в систему ММА — H_3PO_4 не нарушает общих закономерностей полимеризации: после выключения источника у.-ф. света здесь также наблюдается постэффект, не обнаруживающий тенденции к затуханию вплоть до высоких степеней превращения. Световую полимеризацию проводили до конверсий, при которых количество образовавшегося полимера было одним и тем же (0,015 г). После достижения этих конверсий выключали источник света и измеряли скорость постполимеризации. Кинетические данные этих опытов представлены в табл. 1.

В обоих случаях рассчитанные значения порядков несколько превышают 1 (1,1—1,2) и не отличаются от порядка реакции по концентрации мономера в системе ММА — ЭА в отсутствие фосфорной кислоты. В то же время, как уже отмечалось выше (см. рис. 1), скорость послесветовой полимеризации без разбавителя остается постоянной в широком интервале степеней превращения мономера, откуда следует, что формальный порядок постполимеризации по концентрации ММА, определяемый по ходу реакции, близок к нулю.

Была исследована зависимость молекулярного веса полиметилметакрилата (ПММА) от глубины превращения при непрерывном фотоиницировании и в ходе постполимеризации. Молекулярные веса измеряли вискозиметрически; в качестве растворителя применяли дихлорэтан. Расчет производился по формуле $[\eta] = 1,7 \cdot 10^{-4} M^{0,68}$ (⁵). Эти данные приведены на рис. 2. Как видно, молекулярные веса растут с глубиной конверсии, однако при постполимеризации возрастание происходит быстрее, чем при непрерывном освещении. Для одних и тех же степеней превращения значения молекулярных весов на постэффекте выше, чем при непрерывном инициировании (в целом молекулярные веса ПММА на два порядка выше, чем при фотополимеризации ММА в отсутствие кислоты). Обращает на себя внимание тот факт, что число цепей N , рассчитанное по формуле

$$[N] = q[M]/\bar{P},$$

где $[M]$ — концентрация мономера в мол/л; q — степень превращения; $\bar{P}$ — степень полимеризации в ходе постполимеризации, остается постоянным. Это указывает на то, что послесветовой процесс связан лишь с участием долгоживущих активных центров, накопленных в ходе светового инициирования, а не с протеканием какого-либо «темнового» инициирования после выключения у.-ф. света.

Представляло интерес изучить влияние различных факторов на скорость послесветовой полимеризации. Была исследована зависимость скорости постполимеризации от глубины конверсии, достигнутой при непрерывном фотоинициировании. Свет выключали на определенной глубине

Т а б л и ц а 1
Кинетические закономерности
полимеризации в системе
 $[MMA + ЭА]/[H_3PO_4] = 1 : 6$

[ММА], мол/л	$q_{\text{свет}}, \%$	$v_{\text{свет}}$	$v_{\text{пост}}$	$v_{\text{пост}}/v_{\text{свет}}$
		$\times 10^6 \text{ мол} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$		
0,207	8,65	2,6	0,17	0,07
0,386	4,94	6,2	0,72	0,11
0,620	3,36	12,3	0,96	0,08
0,850	2,41	12,0	1,35	0,11

превращения и далее измеряли скорость постэффекта. Данные о зависимости относительной скорости постполимеризации $v_{\text{пост}}/v_{\text{свет}}$ от «световой» конверсии представлены на рис. 3, из которого видно, что с увеличением глубины превращения при освещении относительная скорость постэффекта растет, стремясь постепенно к пределу. Иными словами, число долгоживущих активных центров, накопленных к моменту выключения у.-ф. света, возрастает с конверсией.

Было исследовано влияние передатчика цепи на полимеризацию в системе ММА — H_3PO_4 . В качестве передатчика использовали лауримеркаптан (ЛМК), который вводили в концентрациях 0,005; 0,01; 0,05 мол./л. Введение ЛМК не изменяет основных кинетических закономерностей полимеризации: постэффект не снимается, скорости световой и послесветовой реакции не меняются по сравнению с опытами без передатчика.

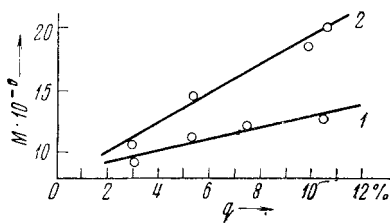


Рис. 2. Зависимость молекулярного веса ПММА от глубины превращения при полимеризации в системе ММА : H_3PO_4 = 1 : 6 при непрерывном фотоиницировании (1) и при постполимеризации (2)

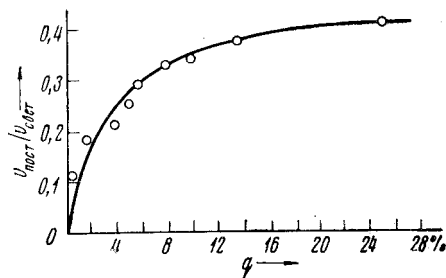


Рис. 3. Зависимость относительной скорости постполимеризации в системе ММА : H_3PO_4 = 1 : 6 от глубины превращения, достигнутой за световой период

С увеличением концентрации передатчика молекулярные веса последовательно снижаются и не зависят более от конверсии как при световой, так и при постполимеризации. Определенное значение константы передачи C_L , равное 0,105, является величиной того же порядка, что и для других алифатических меркаптанов ⁽⁶⁾. Это совпадение подтверждает радикальную природу процесса и указывает на то, что активность радикалов роста ПММА в присутствии H_3PO_4 заметно не отличается от таковой в отсутствие модификатора.

Рассмотренные кинетические закономерности полимеризации ММА в присутствии H_3PO_4 указывают на то, что реакция происходит по радикальному механизму и отличается от обычной жидкофазной радикальной полимеризации тем, что после выключения источника инициирующего света по крайней мере часть макрорадикалов не гибнет и оказывается способной к дальнейшему участию в реакции роста цепи.

Возникает вопрос о причинах «стабилизации» макрорадикалов в рассматриваемой системе. Фосфорная кислота способна образовывать комплексы с макромолекулами ПММА и с молекулами мономера за счет протонирования карбоксильных групп. Такого рода взаимодействие удалось обнаружить с помощью и.-к. спектроскопии: в спектре смеси ММА с H_3PO_4 полоса связи $\text{C}=\text{O}$ сдвинута на 40 см^{-1} в длинноволновую область, что указывает на возникновение поляризованной водородной связи с карбоксильной группой. Такого же рода связывание кислоты с карбоксильными группами макрорадикалов может приводить к изменению их конформационных свойств, в частности, к «ожестчению» цепи, а также к ассоциации растущих цепей. Эти факторы должны оказывать существенное влияние на механизм реакции обрыва цепи.

Для выяснения влияния фосфорной кислоты на поведение макромолекул ПММА в реакционной среде изучалась вязкость полимера в смесях

ММА — H_2PO_4 как в растворителе. С увеличением мольного содержания кислоты в смеси концентрационный ход кривых приведенной вязкости резко меняется: их наклон к оси абсцисс становится отрицательным, т. е. приведенная вязкость аномально растет с разбавлением. Эти данные подтверждают высказанную выше гипотезу об изменении конформации и об ассоциации макромолекул ПММА.

На основании полученных экспериментальных данных можно предложить следующий механизм полимеризации ММА в присутствии H_2PO_4 . В результате взаимодействия растущих макрорадикалов с кислотой последние ожестчаются и ассоциируют. Это может приводить к тому, что по крайней мере часть макрорадикалов теряет способность к участию в реакции бимолекулярного обрыва из-за невозможности диффузии их активных концов друг к другу. Единственным видом обрыва в этом случае, по-видимому, может быть обрыв на первичных радикалах. В то же время активный конец растущей цепи остается доступным для молекул мономера, что обеспечивает возможность дальнейшего роста цепи в условиях постполимеризации, а также для молекул передатчика цепи. Характерно, что образовавшийся в результате передачи радикал, вероятно, не покидает ассоциата, поскольку передатчик, снижая молекулярный вес полимера, не влияет на скорость постполимеризации. Таким образом, постполимеризация происходит внутри ассоциатов, насыщенных мономером. Расход мономера в ассоциате компенсируется его диффузией из «жидкой» фазы. Эти представления подтверждаются данными о порядке постполимеризации по концентрации мономера: скорость постполимеризации имеет первый порядок по концентрации мономера, определяемый по изменению его начальной концентрации, однако по ходу процесса порядок оказывается близким к нулю. Эта особенность позволяет провести аналогию механизма полимеризации в рассматриваемой системе с механизмом эмульсионной полимеризации.

Таким образом, введение модификатора позволило создать в квазигомогенной системе такие физико-химические условия, где бимолекулярная гибель макрорадикалов практически отсутствует и радикальная полимеризация происходит по механизму живых цепей.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
27 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., **A13**, 6, 1305 (1971). ² Н. А. Венгерова, В. Р. Георгиева и др., Высокомолек. соед., **B12**, 1, 46 (1970). ³ T. Kagiva, J. Sumida, Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, № 4, 768 (1968). ⁴ Polymer Handbook, 1966, p. 11. ⁵ F. Bullmeyer, C. D. Than, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4763 (1955). ⁶ J. L. O'Brien, F. Gornick, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4757 (1955).