

А. М. КАПЛАН, Б. ЛА СЭРНА, И. Л. СТОЯЧЕНКО, Е. И. ШКЛЯРОВА,
В. Б. ГОЛУБЕВ, В. И. ЗУБОВ, член-корреспондент АН СССР В. А. КАБАНОВ,
член-корреспондент АН СССР В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ

БЕЗОБРЫВНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОСТПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТИЛМЕТАКРИЛАТА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Согласно классической теории радикальной полимеризации, обрыв цепи, осуществляемый путем взаимодействия двух макрорадикалов, является обязательной кинетической стадией процесса при проведении реакции в гомогенной жидкой фазе. В то же время, как было показано нами в ⁽¹⁾, при проведении радикальной постполимеризации в присутствии комплексообразователей при температурах, превышающих температуру стеклования системы, в некоторых случаях наблюдается безобрывный процесс до практически полного превращения мономера в полимер.

Целью данной работы было изучение возможности проведения безобрывной низкотемпературной постполимеризации γ -облученного при 77° К БМА в режиме постепенного подъема температуры без комплексообразующих добавок.

Ампулы с очищенным и дегазированным БМА быстро замораживали в жидком азоте. Постполимеризацию инициировали путем облучения при 77° К полученного таким образом, стеклообразного БМА γ -лучами ⁶⁰Со. После облучения ампулы переносили в блок калориметра, конструкция которого описана в ⁽²⁾, и с различными скоростями нагревали до комнатной температуры. Выход полимера определяли по интегральному тепловому эффекту полимеризации; в отдельных случаях выход определяли также гравиметрически.

При сравнительно быстром (выше 2 град/мин) размораживании предварительно γ -облученного ($D=1,8-62$ Мрад) стеклообразного БМА полимер не образуется, и калориметрические кривые размораживания практически не отличаются от калориметрических кривых размораживания необлученного образца. На этих кривых (рис. 1, 1) после характерной «ступеньки», связанной с расстекловыванием образца ($\Delta T_{\text{ст}}=127-134^\circ \text{К}$), наблюдается экзотермический пик кристаллизации переохлажденного БМА ($158-163^\circ \text{К}$) и затем эндотермический пик плавления образовавшихся кристаллов ($T_{\text{пл}}=198^\circ \text{К}$). При уменьшении скорости размораживания образцов (1 град/мин и меньше) на калориметрических кривых после расстекловывания наблюдается экзотермический пик (рис. 1, 2а). Величина которого возрастает по мере уменьшения скорости разогрева образцов. Этот экзотермический эффект связан с полимеризацией БМА: после медленного разогрева γ -облученных при 77° К образцов стеклообразного БМА до комнатной температуры из них выделяется полимер. Заметим, что присутствие в системе полимера проявляется также в «раздвоении» пика плавления закристаллизовавшегося мономера (ср. рис. 1, 1 и 2а). При достаточно медленном разогреве γ -облученного стеклообразного БМА (0,33 град/мин и менее) количество образовавшегося полимера и вязкость образца могут быть столь большими к моменту достижения исследуемым образцом температур 160—200° К, что кристаллизация переохлажденного мономера оказывается кинетически невозможной. Пики кристаллизации (и, соответственно, плавления) на таких калориметрических кривых отсутствуют. В этой области наблюдается только широкий экзотермический

пик, обусловленный полимеризацией (рис. 1, 2б); на всем протяжении эксперимента система остается однофазной.

Выходы полибутилметакрилата (ПБМА), измеренные с помощью калориметрического и гравиметрического методов при разных скоростях размораживания и различных дозах γ -облучения, приведены в табл. 1.

Как видно из данных таблицы, с уменьшением скорости размораживания выход полимера растет и достигает $\sim 100\%$ при скоростях, меньших $0,05$ град/мин.

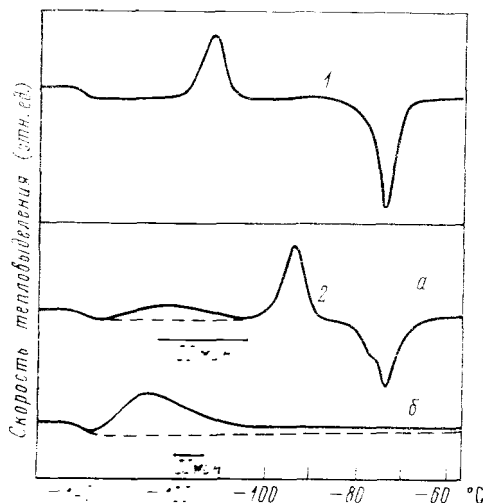


Рис. 1

Рис. 1. Дифференциальные кривые размораживания стеклообразного бутилметакрилата: 1 — необлученный образец, 2 — γ -облученные при 77°K образцы (доза облучения 5 Мрад); а — скорость размораживания ≈ 1 град/мин, б — скорость размораживания $\approx 0,33$ град/мин.

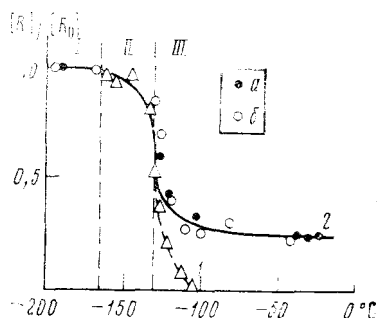


Рис. 2

Рис. 2. Температурная зависимость общей концентрации радикалов при размораживании γ -облученного при 77°K стеклообразного БМА. 1 — скорость размораживания образцов ≈ 1 град/мин (доза облучения 5 Мрад), 2 — скорость размораживания образцов 0,33 град/мин (доза облучения 5 Мрад). Указаны температурные области существования первичных радикалов БМА (I), перехода первичных радикалов в радикалы роста БМА (II), существования радикалов роста БМА (III).

Вопрос о природе активных центров, ответственных за полимеризацию БМА, можно решить, исходя из следующих данных: 1) при γ -облучении стеклообразного БМА, как было показано нами ранее (¹), при 77°K фиксируются первичные радикалы БМА, которые при температурах 110 — 120°K переходят сначала в олигомерные, а затем и в макро-радикалы роста БМА. Такая картина типична для радикальной полимеризации; 2) введение в БМА ингибитора радикальной полимеризации — бензохинона в количестве $0,5$ мол. % практически полностью подавляет постполимеризацию; 3) как будет показано ниже, молекулярный вес полимера, рассчитанный по числу радикалов из данных э.п.р. и известному выходу полимера в предположении, что в ходе полимеризации не происходит обрыва и передачи цепей, по порядку величины совпадает с экспериментально определенным; 4) у.-ф. облучение не меняет числа и вида радикалов в γ -облученном стеклообразном БМА, но, как известно, резко уменьшает число ионов в подобных системах. «Отбеливание» образцов у.-ф. светом не влияет на ход постполимеризации и не меняет выхода полимера.

Все эти факты однозначно свидетельствуют о том, что постполимеризация БМА является радикальным процессом.

Для выяснения вопроса о том, с чем связано увеличение выхода поли-

мера при уменьшении скорости размораживания образца. нами было изучено влияние скорости размораживания на концентрацию превратившихся запасенных радикалов. Некоторые из полученных результатов приведены на рис. 2. Как видно из этого рисунка, при относительно высоких скоростях разогрева образца (больших 2 град/мин) общая концентрация радикалов резко уменьшается при растекловывании БМА, и при температурах выше 160° К в пределах чувствительности ЭПР-спектрометра радикалов в системе вообще не остается (рис. 2, 1). Наблюдаемый в этом случае методом э.п.р. переход первичных радикалов в радикалы роста цепи свидетельствует о том, что один или несколько актов присоединения молекул мономера к радикалам все же успевает произойти. Вместе с тем отсутствие полимера в продуктах реакции и отсутствие теплового эффекта на калориметрической кривой размораживания исследуемой системы позволяет утверждать, что в этом случае образуется лишь небольшое количество коротких олигомерных молекул.

В случае медленного размораживания (со скоростями 0,05 град/мин) образцов γ -облученного стеклообразного БМА концентрация радикалов падает при растекловывании мономера до определенного предела, после чего при дальнейшем повышении температуры остается практически неизменной вплоть до 240° К (см. рис. 2).

Сопоставление калориметрических кривых и зависимости числа радикалов от температуры (рис. 1, 2б и рис. 2, 2) показывает, что постоянство концентрации радикалов наблюдается именно в том интервале температур, где происходит интенсивная постполимеризация БМА. При этом важно отметить, что практически все наблюдаемые радикалы являются активными, а не «захваченными» в полимерной матрице. Доказательством этого служит тот факт, что, как уже отмечалось, молекулярный вес, рассчитанный по выходу полимера и числу радикалов, сохранившихся в системе к моменту достижения интервала температур, где происходит интенсивная постполимеризация, практически совпадает с молекулярным весом, определенным вискозиметрически (соответственно $3,0 \cdot 10^6$ и $2,8 \cdot 10^6$ при дозе облучения 2 Мрад и скорости размораживания образцов $\sim 0,02$ град/мин).

Таким образом, постполимеризация γ -облученного БМА в условиях медленного размораживания есть радикальный процесс, происходящий при отсутствии заметной гибели радикалов и передачи цепи, т. е. по механизму «живых цепей».

Калориметрические измерения скорости тепловыделения при размораживании γ -облученных образцов стеклообразного БМА позволили определить энергию активации полимеризации БМА в области температур растекловывания мономера $E = 12 \pm 1,5$ ккал/моль; для определения E начальные участки кривых тепловыделения, соответствующие малым глубинам полимеризации БМА, спрямляли в координатах уравнения Аррениуса. Поскольку концентрации мономера и активных центров полимеризации БМА — радикалов в исследуемом интервале температур изменяются незначительно, измеренное значение энергии активации постполимеризации БМА численно равно энергии активации реакции роста полимерных цепей. Это значение оказалось близким к полученному ранее в (1) значению $E_p = 13 \pm 1,7$ ккал/моль для постполимеризации БМА в присутствии $ZnCl_2$. Столь высокие значения энергии активации роста цепи

Таблица 1

Выход ПБМА (%) при различных скоростях разогрева и дозах облучения стеклообразного БМА

Скорость разогрева, град/мин	1,8 Мрад	10 Мрад	32 Мрад	100 Мрад
>100	(0)	(0)	(0)	(0)
1,0			8,0	11,0
0,66		11,5	15,0	
0,33			26,5 (29)	37,5 (38)
<0,05	(~100)	(~100)	(~100)	(~100)

Примечание. Значения в скобках получены гравиметрически.

по радикальному механизму для винилового мономера — бутилметакрилата, свидетельствуют о диффузионном контроле реакции роста и обрыва цепей в области расстекловывания мономера, т. е. уже в самом начале полимеризации⁽³⁾.

Существенно отметить, что при малых скоростях нагревания с возрастанием глубины превращения при одновременном повышении температуры скорость полимеризации проходит через максимум уже при конверсии порядка 5—8%, после чего начинает заметно падать, хотя концентрация активных центров не уменьшается. Такое падение скорости полимеризации при сохранении числа активных центров свидетельствует об уменьшении величины эффективной константы скорости роста, так как количество израсходованного мономера к этому времени еще незначительно. Этот эффект, несомненно, указывает на то, что диффузионные затруднения в ходе постполимеризации не уменьшаются, а возрастают, несмотря на повышение температуры системы.

Можно предположить, что в процессе роста достаточно длинные макро-радикалы даже в однофазной системе могут образовывать относительно компактно упакованные микроассоциаты, из которых концевые звенья, несущие свободную валентность, практически не диффундируют и не встречаются друг с другом. В результате этого бимолекулярная гибель радикалов оказывается невозможной, а рост контролируется скоростью диффузии мономера к концам растущих цепей. При высоких скоростях размораживания такие ассоциаты, по-видимому, не успевают образоваться и радикалы гибнут путем рекомбинации, не достигнув длины, достаточной для «структурирования».

Таким образом, возможность проведения безобрывной радикальной постполимеризации связана с разной чувствительностью реакций роста и обрыва цепей к вязкости и структурному состоянию системы.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
20 V 1975

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. С. Георгиев, А. М. Каплан и др., *Высокомолек. соедин.*, т. А14, № 1, 177 (1972). ² А. М. Каплан, Д. П. Кирютин и др., *Хим. высоких энергий*, т. 3, 460 (1969). ³ Х. С. Багдасарьян, *Теория радикальной полимеризации*, М., «Наука», 1966.