УДК 544.433.3:544.421

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.1.8

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} И СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ СОПРЯЖЕНИЕМ РАДИКАЛОВ В ПРОЦЕССЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© Р. Х. Юмагулова*, С. В. Колесов

Уфимский институт химии УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 71.

Тел.: +7 (347) 235 61 66.

*Email: jmagulova@anrb.ru

Изучена радикальная полимеризация замещенных в кольце стиролов и аллиловых мономеров (аллилхлорид, аллилбензол, диаллилзофталат) в присутствии фуллерена C_{60} . Результаты исследования показывают, что относительная реакционная способность радикалов при взаимодействии с фуллереном определяется природой заместителя у двойной связи мономера.

Ключевые слова: индукционный период, радикалы, полимеризация, фуллерен C_{60} .

Введение

Наиболее своеобразно активность фуллерена C_{60} по отношению к радикалам проявляется в полимеризационных процессах, поскольку в ряде случаев приводит к неожиданным результатам. По мнению большинства исследователей радикальной полимеризации стирола (Ст) наличие индукционного периода (ИП) обусловлено преимущественным взаимодействием первичных иницирующих радикалов с фуллереном. Так, авторы работ [1–2] считают, что полимеризация Ст, инициированная АИБН (60 °C), начинается только после израсходования определенной части C_{60} , когда становится возможной конкуренция мономера за цианизопропильные радикалы. Согласно данным [3–5] при полимеризации Ст (75 °C) в присутствии C_{60} имеет место лишь небольшая ИП. С использованием меченного АИБН- α - ^{13}C установлено, что на начальных конверсиях 72% цианизопропильных групп являются концевыми группами полимерных цепей и лишь 28% из них связаны с C_{60} . Авторы [6] также полагают, что в реакции полимеризации Ст, инициированной пероксидом бензоила (бензол, 90 °C), C_{60} действует как радикальная ловушка, поглощающая и первичные радикалы инициатора, и радикалы роста. В отличие от предыдущих исследований, авторы работы [7], изучавшие полимеризацию Ст в бензоле при 60 °C, отмечают, что не обнаружено сколько-нибудь заметного ИП, но присутствие C_{60} снижало скорость реакции в ~1.6 раза. Высказано предположение, что константа скорости взаимодействия C_{60} с полистирольными радикалами меньше, чем константа скорости роста цепи.

Ранее нами экспериментально и теоретически доказано, что в присутствии фуллерена C_{60} принципиально разные эффекты ингибирования начальной стадии полимеризации Ст и ММА (включая полное подавление полимеризации Ст в течение длительного ИП) имеют общую кинетическую природу [8]. Различие обусловлено конкуренцией C_{60} и мономеров не за иницирующие радикалы, а за радикалы, возникающие из мономера, т.е. конку-

ренцией реакций роста и обрыва цепей на молекулах фуллерена, т.к. во всех случаях фуллерен взаимодействует в первую очередь с радикалами роста мономеров. В данной работе представлены результаты исследования влияния фуллерена C_{60} на радикальную полимеризацию n -замещенных производных стирола и аллиловых мономеров – аллилхлорида, аллилбензола и диаллилзофталата. Общим признаком, объединяющим эти мономеры при анализе закономерностей полимеризационного процесса, является резонансная стабилизация их радикалов.

Результаты и их обсуждение

При полимеризации n -метил- и n -хлорстирола, также как и в реакции с незамещенным стиролом, наблюдается ИП, продолжительность которого возрастает в случае мономера с алкильным, но уменьшается в реакции с галоидным заместителем (рис. 1).

Рис. 1. Кинетические зависимости полимеризации стирола (1, 1'), n -хлорстирола (2, 2') и n -метилстирола (3, 3') при 60°C в отсутствие (1-3) и в присутствии (1'-3') 2.0×10^{-3} моль/л фуллерена C_{60} . $[PB] = 2.0 \times 10^{-2}$ моль/л.

Закономерности, наблюдаемые в фуллереносодержащих системах полимеризации Ст и его производных, вполне объяснимы с позиций реакционнойности мономеров. В ряду однотипных реакций основным фактором, определяющим положение мо-

номеров (радикалов) в ряду относительной активности, является энергия активации [9]. При этом изменения энергии активации, вызванные заместителем у двойной связи, пропорциональны изменениям энергии сопряжения, т.к. заместители, повышающие активность мономера, одновременно стабилизируют образующийся из данного мономера радикал. Так, при одинаковых скоростях иницирования отношение констант скорости роста и обрыва $k_p/k_o^{1/2}$ для *n*-хлорстирола равно 7.1×10^{-2} (60 °C, [9]), что в ~3 раза выше, чем для незамещенного стирола (2.2×10^{-2}). Поэтому в присутствии фуллерена рост цепи с участием радикалов *n*-хлорстирола начинается раньше, чем для Ст. Как правило, алкильные заместители увеличивают активность мономера, тем самым способствуют повышению резонансной стабилизации радикала. Вследствие этого в реакции полимеризации *n*-метилстирола в присутствии фуллерена наблюдается более длительный ИП, чем в случае Ст. Согласно этим данным можно полагать, что ряд активности мономеров при взаимодействии с фуллереном может быть антибатен ряду их способности к гомополимеризации. Подтверждение данного предположения можно получить и при изучении систем полимеризации аллиловых мономеров. Эти соединения отличаются крайне низкой способностью к полимеризации вследствие формирования радикалов не только винильного, но и аллильного типа [10]. Влияние заместителей на активность аллиловых мономеров идентично их влиянию на реакционную способность виниловых мономеров.

Экспериментальное подтверждение получено при нагревании (60 °C) двух смесей, состоящих из аллилового мономера – аллилхлорида (АХ) или аллилбензола (АБ), фуллерена C_{60} (2.0×10^{-3} моль/л, введен в виде раствора в *o*-ДХБ) и инициатора ([ПБ] = 2.0×10^{-2} моль/л). Цвет реакционной смеси с исходного фиолетового на коричневый изменяется в ~2 раза быстрее (~1–1.5 ч) в растворе с аллиловым мономером алифатического ряда – АХ, чем в растворе, содержащем мономер ароматического ряда – АБ (~2–3 ч). Хотя в системах, содержащих Ст и ММА, наиболее быстрые и заметные изменения наблюдаются в случае виниларена. В течение указанного времени в отсутствие радикального инициатора (вакуум) физическое состояние растворов с аллиловыми мономерами не изменяется. В реакциях АХ и АБ с фуллереном выделены темно-коричневые твердые вещества, растворимые в хлороформе, хлористом метиле и частично в CCl_4 . Тонкослойная хроматография на силикагеле (элюент – хлороформ) показывает, что в растворах синтезированных соединений свободный фуллерен отсутствует, на старте остаются окрашенные в коричневый цвет пятна. При анализе раствора самого фуллерена он движется вместе с фронтом растворителя в виде фиолетового пятна. Молекулярная масса (ММ) продукта взаимодействия фуллерена с

АХ по данным ИТЭК (метода измерения тепловых эффектов конденсации) составляет 980–1000, что соответствует, предположительно, ММ смеси фуллереновых производных, сформированных в результате присоединения к ядру C_{60} двух и/или четырех аллильных радикалов или за счет присоединения цепи, состоящей из четырех звеньев аллилового мономера.

Как и в случае с виниловыми мономерами, отличия в реакциях фуллерена с АХ и АБ обусловлены изменением энергии активации, вызванной изменениями энергии сопряжения радикала с заместителем. Фенильная группа по воздействию на активность мономера сильно уступает галоидному заместителю [9], т.е. оказывает меньшее стабилизирующее действие на активность образующегося радикала. При УФ-спектроскопическом контроле обнаруживается, что скорость расходования C_{60} ($w_{расх.}^{C_{60}}$) в реакции фуллерена с АХ в ~1.6 раза ниже, чем при полимеризации Ст, но в ~2 раза выше, чем в случае ММА (рис. 2). Разница в величинах $w_{расх.}^{C_{60}}$ для АХ и Ст, вероятно, обусловлена различием природы и структуры заместителя. Тем не менее, малоактивные в реакциях роста цепи радикалы аллилового мономера обнаруживают более высокую активность при взаимодействии с фуллереном, чем активные в реакциях роста цепи акрилатные радикалы.

Рис. 2. Расходование фуллерена C_{60} при полимеризации Ст (1), ММА (2) и АХ (3) при 60 °C. В исходных растворах (*в* C_6H_5Cl): [Ст(ММА)] = 2.0 моль/л, $[C_{60}] = 3.0 \times 10^{-5}$ моль/л, [АИБН] = 0.5×10^{-2} моль/л.

Среди аллиловых мономеров способностью к гомополимеризации в условиях обычной радикальной полимеризации выделяются сложные эфиры карбоновых кислот, например, диаллилизфталат (ДАИФ), для полимеризации которого использовали более жесткий температурный режим процесса (80 и 100 °C), учитывая малую активность мономера. В фуллеренсодержащих системах полимеризации ДАИФ уже сам факт наличия ИП свидетельствует о достаточно высокой активности C_{60} по отношению к радикалам роста бифункционального мономера. Более того, величины ИП реакций с ДАИФ и Ст имеют сопоставимые значения, в то

время как, активность виниловых и аллиловых мономеров в реакциях роста цепи отличаются практически сотнями и тысячами раз: k_p моно- и диаллиловых соединений располагается в области $(0.1 \div 2.0) \times 10^{-3}$ л/моль с [11], а у виниловых мономеров – 10^2 – 10^3 л/моль с [9], но величины $k_p/k_o^{1/2}$ имеют соответственно порядок 10^{-4} и 10^2 вследствие более высокой константы скорости обрыва при полимеризации аллиловых соединений.

Так, в одинаковых условиях ($[PB]/[C_{60}] = 10$, 80°C) величины ИП при полимеризации ДАИФ (~ 3 ч) и Ст (~ 0.86 ч) отличается только в ~ 3.5 раза (рис. 3, зависимости I' и $3'$), хотя скорости реакций в постиндукционный период ($\sim 1.5 \times 10^{-5}$ и $\sim 2.4 \times 10^{-4}$ моль/л с) – более чем на порядок (в ~ 16 раз). Причем на 2-ом участке ИП разница в скорости полимеризации ДАИФ (4.3×10^{-6} моль/л с) и Ст (5.2×10^{-5} моль/л с) заметно меньше (в ~ 12 раз), чем после окончания ИП. Очевидно, что константа скорости взаимодействия радикалов роста ДАИФ с фуллереном (k_x), как и в случае Ст, намного выше, чем константа скорости роста цепи ($k_x^{Ст} \approx 8.6 \times 10^4$ л/моль с, $k_p^{Ст} = 190$ л/моль с). Время реакции, в течение которого наблюдается обрыв практически всех радикалов роста на фуллереновом ядре (формирование фуллеренильных радикалов), т.е. 1-ый участок ИП (~ 2.2 и ~ 0.6 ч в реакциях с ДАИФ и Ст соответственно), в обоих случаях намного выше (в ~ 1.4 раза), чем продолжительность 2-го участка. Следует отметить, что в отсутствие C_{60} скорости полимеризации ДАИФ ($\sim 3.8 \times 10^{-5}$ моль/л с) и Ст ($\sim 2.7 \times 10^{-4}$ моль/л с) отличаются только в ~ 7 раз, т.к. в реакции с ДАИФ параллельно идут два процесса – реакции роста цепи и циклизации.

Рис. 3. Кинетические зависимости полимеризации ДАИФ при 80°C (I , I') и 100°C (2 , $2'$) и Ст при 80°C (3 , $3'$), инициированной 2.0×10^{-2} моль/л ПБ в отсутствие (I – 3) и в присутствии 2.0×10^{-3} моль/л фуллерена (I' – $3'$).

Достижение стадии гелеобразования в реакциях полимеризации ДАИФ как в отсутствие, так и в присутствии фуллерена экспериментально регистрируется как выход кинетических кривых, регистрируемых методом dilatометрии, на плато. При полимеризации ДАИФ повышение температуры с 80 до 100°C (рис. 3, зависимость $2'$) приводит к существенной деградации ИП, продолжительность которого уменьшается с ~ 3.25 до ~ 0.33 ч. При этом скорость реакции в постиндукционный период ($\sim 5.3 \times 10^{-5}$ моль/л с) возрастает в ~ 3.5 раза и быстрее (в ~ 4 раза) формируется гель. Исходя из этих данных можно предположить, что при 100°C , как и в системах акрилатов, например, ММА, формирование ФР протекает наряду с ростом цепи. Однако данное суждение неверно. Существенное отличие этих систем состоит в том, что при полимеризации бифункционального мономера с аллильными связями вне зависимости от температурного режима процесса, реакция роста цепи начинается только после практически полного расходования свободного фуллерена, вследствие низкой активности радикалов аллилового мономера в реакциях роста цепи. При полимеризации ММА даже на самых ранних стадиях процесса, т.е. в условиях, когда $[C_{60}]_t \approx [C_{60}]_0$, реакция роста цепи без участия фуллерена способна конкурировать с реакцией обрыва растущих цепей на фуллереновом ядре. В случае ДАИФ деградация ИП при 100°C , вероятно, обусловлена высокой концентрацией радикалов роста, которая обеспечивается концентрацией первичных радикалов: константа скорости распада ПБ при 100°C ($5.6 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) на порядок выше, чем при 80°C ($5.6 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$) и на 2 порядка выше, чем при 60°C ($2.6 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$). В системах полимеризации ДАИФ как в отсутствие, так и в присутствии фуллерена формирование геля (т.н. форполимер ДАИФ) при 100°C происходит на более высоких конверсиях, чем при 80°C (рис. 3). Но в фуллереносодержащих системах процесс сшивания макроцепей (образование пространственной сетки, содержащей фуллереновые фрагменты) наблюдается на более низких конверсиях (~ 7 и $\sim 13\%$ при 80 и 100°C соответственно), чем в системах без фуллерена (~ 22 и $\sim 30\%$), что в очередной раз указывает на высокую вероятность взаимодействия фуллерена с радикалами роста мономера. Отсюда следует, что на ранних стадиях процесса формирования первичных фуллереносодержащих структур (ФР) бифункционального мономера происходит, как и в системах полимеризации виниларенов, в результате линейного обрыва на фуллереновом ядре очень коротких радикалов роста (схема).

Схема

Формирование макромолекулярной структуры «цепь с подвесками» на ранних стадиях полимеризации ДАИФ

Очевидно, что существенное отличие величин скорости полимеризации ДАИФ и Ст в постиндукционный период обусловлено не только разной активностью радикалов роста аллиловых и виниловых мономеров, но, прежде всего, отличием в формировании вторичных фуллеренсодержащих структур. В системах полимеризации ДАИФ формирование фуллеренсодержащих макромолекул с участием ФР определяется наличием еще одной двойной связи и поэтому будет принципиально иной, чем в случае виниларенов. При полимеризации ДАИФ в конечном продукте фуллерен является узлом пространственной сетки, а в случае Ст – концевым фрагментом линейной макромолекулярной структуры.

Вывод

В системах полимеризации виниловых и аллиловых мономеров, наличие индукционного периода обусловлено высокой реакционной способностью фуллерена по отношению к стабилизированным сопряжением радикалам вследствие малой активности таких радикалов в реакциях роста цепи.

Экспериментальная часть

Фуллерен C_{60} коммерческий, приобретен в компании «Фуллереновые технологии». Чистота 99.9%. Инициаторы – ПБ ($T_{пл.} = 108\text{ }^{\circ}\text{C}$) и АИБН ($T_{пл.} = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ – с разложением) трехкратно перекристаллизовывали из метанола и сушили при комнатной температуре в вакууме до постоянной массы. Стирол и ММА (ACROS ORGANICS) очищали от ингибитора на колонке с окисью алюминия с последующей двукратной перегонкой в вакууме. Использовали фракции: стирол с $T_{кип.} = 69\text{ }^{\circ}\text{C}/50\text{ мм рт. ст.}$, ММА с $T_{кип.} = 48\text{ }^{\circ}\text{C}/70\text{ мм рт. ст.}$. ДАИФ дважды перегоняли в вакууме в инертной среде ($T_{кип.} = 167\text{ }^{\circ}\text{C}/4\text{ мм рт. ст.}$). АХ очищали перегонкой при атмосферном давлении в инертной среде ($T_{кип.} = 44\text{--}45\text{ }^{\circ}\text{C}$). АБ дважды перегоняли в вакууме в инертной среде ($T_{кип.} = 64\text{ }^{\circ}\text{C}/22\text{ мм рт. ст.}$). Хлорбензол подвергали очистке, многократно встряхивая со свежими порциями концентрированной серной кислотой до прекращения окрашивания сернокислотного слоя, промывали водой и разбавленным

раствором бикарбоната калия, сушили над CaCl_2 и перегоняли непосредственно перед использованием ($T_{кип.} = 132.1\text{ }^{\circ}\text{C}$). *Орто*-дихлорбензол (ACROS ORGANICS, extra pure) использовали без дополнительной очистки. Мономеры, растворители и другие стандартные реактивы после очистки общепринятыми методами [12–13] по своим характеристикам соответствовали литературным данным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cao T., Webber S. E. Free Radical Copolymerization of Styrene and C_{60} // *Macromolecules*. 1996. Vol. 29. No 11. Pp. 3826–3830.
2. Cao T., Webber S. E. Free-Radical Copolymerization of Fullerenes with Styrene // *Macromolecules*. 1995. Vol. 28. No 10. Pp. 3741–3743.
3. Camp A. G., Lary A., Ford W. T. Free-Radical Copolymerization of Methyl Methacrylate and Styrene with C_{60} // *Macromolecules*. 1995. Vol. 28. No 23. Pp. 7959–7961.
4. Ford W. T., Graham T. D., Mourey T. H. Incorporation of C_{60} into Poly(methyl methacrylate) and Polystyrene by Radical Chain Polymerization Produces Branched Structures // *Macromolecules*. 1997. Vol. 30. No 21. Pp. 6422–6429.
5. Ford W. T., Nishioka T., McCleskey S. C., Mourey T. H., Kahol P. Structure and Radical Mechanism of Formation of Copolymers of C_{60} with Styrene and with Methyl Methacrylate // *Macromolecules*. 2000. Vol. 33. No 7. Pp. 2413–2423.
6. Chen Y., Lin K.-Ch. Radical Polymerization of Styrene in Presence of C_{60} // *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* 1999. Vol. 37. No 15. Pp. 2969–2975.
7. Steward D., Imrie C. T. Role of C_{60} in the Free Radical Polymerisation of Styrene // *Chem. Commun.* 1996. No 13. Pp. 1383–1384.
8. Yumagulova R. Kh., Kuznetsov S. I., Diniakhmetova D. R., Frizen A. K., Kraikin V. A., Kolesov S. V. On the Initial Stage of the Free-Radical Polymerizations of Styrene and Methyl Methacrylate in the Presence of Fullerene C_{60} // *Kinetics and Catalysis*. 2016. V. 57. No 3. Pp. 380–387.
9. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966. 300 с.
10. Володина В. И., Тарасов А. И., Спасский С. С. Полимеризация аллиловых соединений // *Успехи химии*. 1970. Т. 39. №2. С. 276–303.
11. Hill D. J. T., O'Donnell H. J., Perera M. C. S., Pomery P. J. Polymerization Kinetics of Allyl Monomers at Low Conversion // *Eur. Polym. J.* 1997. Vol. 33. No 8. Pp. 1353–1364.
12. Гордон А., Форд Р. Спутник химика / пер. с англ. Розенберга Е. Л. и Коппель С. И. М.: Мир, 1976. 541 с.
13. Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик А., Тупс Э. Органические растворители. М.: Иностранная литература, 1958. 520 с.

Поступила в редакцию 14.02.2020 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.1.8

**SPECIFIC FEATURES OF REACTIONS BETWEEN FULLERENE C₆₀
AND RADICALS STABILIZED BY CONJUGATION
IN THE PROCESS OF RADICAL POLYMERIZATION**

© R. Kh. Yumagulova*, S. V. Kolesov

*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of RAS
71 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (347) 235 61 66.

**Email: jmagulova@anrb.ru*

It was determined previously that the principle of different inhibition effect exerted by fullerene C₆₀ on the radical polymerization of styrene and methyl methacrylate has a common kinetic nature, since the determining factor is the activity of radicals in chain propagation reactions. The effect of C₆₀ on radical polymerization of *n*-derivatives of styrene and allyl monomers (allyl chloride, allyl benzene, and diallylisophthalate) was studied. A common feature for these monomers is the low activity of the radical originating in propagation reactions determined by the conjugation with the substitute. There are periods of induction for *n*-methyl and *n*-chlorostyrene, as itself styrene, before polymerization begins as a result of the coupling of the radical with the π -electrons of the benzene ring. Different induction period by the relative reactivities of the radicals of these monomers in chain propagation reactions is determined: relative to unsubstituted styrene, the induction period decreases in the reaction with *n*-chlorostyrene, but increases in the case of *n*-methylstyrene. In reactions between C₆₀ and allyl chloride and allyl benzene, the color of the reaction mixtures changes from starting violet to brown two times faster in solution with allyl chloride. In the polymerization of diallylisophthalate, the high reactivity of fullerene towards resonantly stabilized allyl radicals results in a long induction period. This fact shows that, as in the case of vinylarenes, in the formation of primary fullerene-containing structures – fullerenyl radicals, the central role belongs to stabilized by conjugation radicals.

Keywords: period of inhibition, radicals, polymerization, fullerene C₆₀.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Cao T., Webber S. E. *Macromolecules*. 1996. Vol. 29. No 11. Pp. 3826–3830.
2. Cao T., Webber S. E. *Macromolecules*. 1995. Vol. 28. No 10. Pp. 3741–3743.
3. Camp A. G., Lary A., Ford W. T. *Macromolecules*. 1995. Vol. 28. No 23. Pp. 7959–7961.
4. Ford W. T., Graham T. D., Mourey T. H. *Macromolecules*. 1997. Vol. 30. No 21. Pp. 6422–6429.
5. Ford W. T., Nishioka T., McCleskey S. C., Mourey T. H., Kahol P. *Macromolecules*. 2000. Vol. 33. No 7. Pp. 2413–2423.
6. Chen Y., Lin K.-Ch. J. *Polym. Sci. A. Polym. Chem.* 1999. Vol. 37. No 15. Pp. 2969–2975.
7. Steward D., Imrie C. T. Role of Pp. 0 in the Free Radical Polymerisation of Styrene. *Chem. Commun.* 1996. No 13. Pp. 1383–1384.
8. Yumagulova R. Kh., Kuznetsov S. I., Diniakhmetova D. R., Frizen A. K., Kraikin V. A., Kolesov S. V. *Kinetics and Catalysis*. 2016. Vol. 57. No 3. Pp. 380–387.
9. Bagdasar'yan Kh. S. *Teoriya radikal'noi polimerizatsii* [Theory of radical polymerization]. Moscow: Nauka, 1966.
10. Volodina V. I., Tarasov A. I., Spasskii S. S. *Uspekhi khimii*. 1970. Vol. 39. No. 2. Pp. 276–303.
11. Hill D. J. T., O'Donnell H. J., Perera M. C. S., Pomery P. J. *Eur. Polym. J.* 1997. Vol. 33. No 8. Pp. 1353–1364.
12. Gordon A., Ford R. *Sputnik khimika* [Chemist's satellite] / per. s angl. Rozenberga E. L. i Koppel' S. I. Moscow: Mir, 1976.
13. Vaisberg A., Proskauer E., Riddik A., Tups E. *Organicheskie rastvoriteli* [Organic solvents]. Moscow: Inostrannaya literatura, 1958.

Received 14.02.2020.