

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Д. Харди, К. Нитраи, Н. Федорова, Г. Ковач

Исследование кинетики полимеризации метакриловой кислоты и ее эфиров может дать важные сведения для понимания связи между реакционной способностью и химическим строением. Такое исследование кинетики полимеризации было проведено с метиловым [1—5], пропиленовым [6], *n*-бутиловым [7—9], изобутиловым [9] и *трет.*-бутиловым [10] производными. Поэтому с теоретической точки зрения представляется интересным основательное изучение кинетики полимеризации цетилового эфира метакриловой кислоты, содержащего большое число углеродных атомов, и сравнение его поведения с вышеупомянутыми мономерами.

Полимеры и сополимеры цетилметакрилата (ЦМА) имеют большое промышленное значение в качестве добавок, повышающих вязкость и индекс вязкости смазочных масел. Литература, относящаяся к ЦМА, весьма малочисленна. Известны всего два сообщения. В одном из них [11] сообщается о некоторых физических константах мономера, в другом [12] указывается, что в исследованных авторами условиях (0,5% перекиси бензоила при 75° в течение 48 час. или при 100° в течение 24 час.) ЦМА не полимеризуется. Относительно получения полимеров и сополимеров ЦМА известны несколько работ [13—15], но в них данный вопрос исследуется больше с точки зрения получения добавок для увеличения вязкости смазочных масел.

Экспериментальная часть

Мономер. В нашей работе применялся промышленный цетилметакрилат (продукт завода «Нитрохимия» в г. Фюзфе), трижды дистиллированный перед употреблением. Для исследования полимеризации использовали фракцию, кипящую при 178°/2 *м.м.* Степень чистоты мономера характеризовалась следующими данными: т. пл. 15°, d_{20}^{25} 0,8658; n_D^{25} 1,4498; MR_D вычислено 96,35; MR_D найдено 96,34; содержание мономера по числу омыления 100,31%.

Найдено, %: С 77, 76; Н 12, 40.
 $C_{20} H_{38} O_2$. Вычислено, %: С 77, 35; Н 12, 33.

Инициатор. В качестве инициатора применяли перекись бензоила, которую перед употреблением дважды переосаждали из хлороформа эфиром и высушивали в вакууме при комнатной температуре.

Полимеризация. Полимеризацию проводили в ампулах-дилатометрах емкостью 20 *мл*, снабженных калиброванным капилляром диаметром 1,5 *мм*, по которому за уменьшением объема смеси можно было наблюдать с точностью до 0,005 *мл*. После наполнения содержимое ампул трижды замораживали, эвакуировали и, наконец, запаивали в атмосфере очищенного азота. После 10%-ного превращения полимеризацию обрывали быстрым охлаждением, после чего замороженную реакционную смесь растворяли в легком бензине и полимер высаживали в ацетон при перемешивании вибрационной мешалкой. Полимер отфильтровывали и сушили в вакууме при 25° до постоянного веса. Температура стеклования полимера (T_c) 20—25°.

Определение молекулярного веса производили в растворе в *n*-гептане при концентрациях 0,1—0,6 *г/100 мл* при 25° по уравнению [16].

Обсуждение результатов

Кинетика полимеризации ЦМА, инициированная перекисью бензоила, при 50, 60, 70 и 80° изображена на рис. 1; соответствующие экспериментальные данные приведены в табл. 1.

При полимеризации ЦМА, как это видно из рис. 2, после 20—30%-ного превращения не наблюдается ускорения полимеризации в такой степени, как в случае других акрилатов и метакрилатов. Зависимость превращения от времени линейна до 66%-ного превращения. В случае метилметакрилата, например, обрыв цепей начинает зависеть от диффузии с самого начала полимеризации, а рост цепей — только начиная с 90%-ной конверсии. При полимеризации же ЦМА рост цепей на более ранних стадиях полимеризации становится зависимым от диффузии частично вследствие большого размера молекулы, частично вследствие большой вязкости смеси. При постоянной скорости полимеризации, таким образом,

$$w_{bp} = \frac{k_i^{1/2} \cdot k_p}{k_0^{1/2}} \cdot [M] [I]^{1/2} \quad (1)$$

снижение величины $k_0^{1/2}$ выравнивается снижением величины $k_p[M]$ в данном уравнении (w_{bp} — брутто-скорость полимеризации, k_i , k_p , k_0 — соответствующие константы скоростей элементарных реакций инициирования, роста и обрыва цепей, $[M]$ — концентрация мономера, $[I]$ — концентрация инициатора). В пользу этого объяснения говорит и тот факт, что полимеризация уже при 70%-ном превращении полностью останавливается, потому что молекула мономера ЦМА является относительно большой и совершенно теряет возможность диффундировать в вязкой среде к макrorадикалам.

Из рис. 3, а видно, что скорость полимеризации пропорциональна квадратному корню из концентрации инициатора. На рис. 3, б показана зависимость брутто-скорости полимеризации от температуры. Величина брутто-энергии активации, определенная из этой зависимости, равна 17,18 ккал/моль.

Брутто-энергия активации полимеризации по уравнению (1) будет равна:

$$E_{bp} = \frac{1}{2} E_i + E_p - \frac{1}{2} E_0. \quad (2)$$

где E_i , E_p , E_0 — соответственно энергии активации элементарных реак-

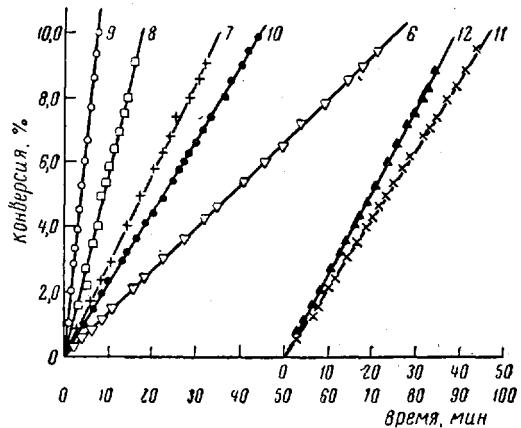


Рис. 1. Кинетика полимеризации цетилметакрилата

Номера кривых отвечают номерам опытов в табл.

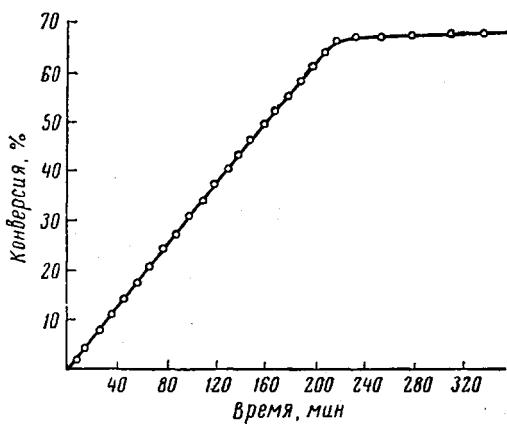


Рис. 2. Кинетика полимеризации цетилметакрилата при 70° до большой степени превращения

ций инициирования, роста и обрыва цепей. Из литературы известна величина E_i для случая полимеризации метилметакрилата, инициированной перекисью бензоила [4] ($E_i = 29,6 \text{ ккал/моль}$), и отсюда

$$E_p - \frac{1}{2} E_0 = 2,4 \text{ ккал/моль.} \quad (3)$$

Эта величина хорошо совпадает с величиной $2,5 \text{ ккал/моль}$, полученной нами при полимеризации, инициированной γ -лучами, откуда непо-

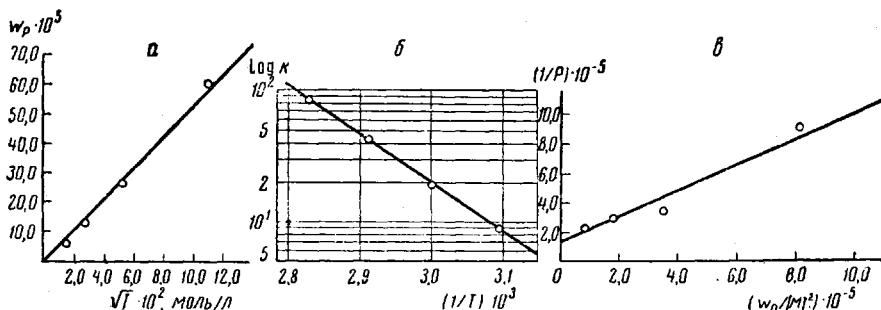


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации цетилметакрилата от концентрации перекиси бензоила (а) и от температуры (б); в — $1/P$ от скорости полимеризации

средственено получаем величину $E_p - \frac{1}{2} E_0$, поскольку в случае радиационного инициирования $E_i = 0$. При радикальной полимеризации, если обрыв цепей происходит главным образом путем диспропорционирования, как в случае эфиров метакриловой кислоты, можно считать справедливой следующую зависимость [9]:

$$\frac{1}{P} = C_m + \frac{k_0}{k_p^2} \cdot \frac{w_{bp}}{[M]^2}, \quad (4)$$

где P — средний коэффициент полимеризации полученных полимеров, C_m — константа переноса цепи молекулой мономера. На основе этого

Таблица 1
Полимеризация цетилметакрилата

Опыт. №	Темпера- тура, °C	Концентрация		$w_{bp} \cdot 10^5$ моль/л. сек	$[\eta]$	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$
		цетилмет- акрилата, моль/л	перекиси бензоила $\cdot 10^4$ моль/л			
6	70	2,699	2,03	5,99	3,45	2,31
7	70	2,699	7,77	12,80	3,05	2,87
8	70	2,699	29,20	25,70	2,80	3,34
9	70	2,699	121,00	59,90	1,60	9,09
12	50	2,739	132,00	10,10	—	—
10	60	2,718	29,60	10,30	—	—
11	80	2,678	1,98	12,00	—	—

уравнения на рис. 3, в отрезок прямой на оси дает величину C_m , а тангенс угла наклона — величину k_0/k_p^2 . С помощью этого отношения констант из уравнения (1) можно определить константу скорости элементарной реакции инициирования k_i . Из литературы известна константа скорости распада перекиси бензоила в метилметакрилате k_d при 70° [17], с учетом которой можно получить величину скорости процесса инициирования

$$2k_i [I] = w_i = 2k_d \cdot f \cdot [I]. \quad (5)$$

Зная эти данные, можно определить величину f — так называемый коэффициент эффективности инициирования. В табл. 2 приведены кинетические величины, полученные нами при 70° , и соответствующие литературные данные для других эфиров метакриловой кислоты.

При полимеризации метилметакрилата, инициированной перекисью бензоила при 60° , $f = 0,60$ [4]. Из наших измерений при полимеризации ЦМА, инициированной перекисью бензоила при 70° , величина $f = 0,14$. Эта величина мала и в литературе не известна для случая блочной полимеризации. Малое значение величины f объясняется тем, что вязкость метилметакрилата и ЦМА при 70° , т. е. при температуре полимеризации (по нашим измерениям) соответственно равна 0,34 и 3,18 cP , т. е. вязкость ЦМА почти в 10 раз больше вязкости метилметакрилата. ЦМА является очень вязкой средой и при термическом разложении молекул перекиси бензоила образует относительно «прочностенную клетку» вокруг пар радикалов, находящихся *in situ nascendi*. Таким образом, большинство пар радикалов участвует в реакциях рекомбинации до того, как они смогли бы отдалиться друг от друга и инициировать процесс полимеризации.

Десятикратная абсолютная вязкость мономера ЦМА по сравнению с вязкостью метилметакрилата и определяет всю кинетику полимеризационного процесса. (Одним из определяющих и важных факторов скоростей химических реакций является коэффициент диффузии реагирующих частиц, зависящий в большой степени от вязкости среды и величины молекулярного веса.)

Таблица 2

Данные о кинетике полимеризации эфиров метакриловой кислоты

Мономер	Темпера- тура, $^\circ\text{C}$	$k_{\text{и}} \cdot 10^4$	$\frac{k_p}{k_0^{1/2}}$	k_p	$K_e \cdot 10^{-6}$	$E_{\text{бр}}$	$E_p - \frac{1}{2}E_0$	$C_M \cdot 10^5$	Литера- турная ссылка
Метилметакри- лат	24,0		0,038	310	66		3,9		[1]
То же	30,0		0,058	286	24,4		4,6	0,0259	[2]
»	60,0		0,120	734	37,4		6,25		[2]
»	24,0		0,075	513	47		3,6		[3]
»	60,0		0,125			19,5	4,1		[4]
»	60,0							0,7	[5]
Пропилметак- рилат	30,0	0,0428 *	0,070	467	45				[6]
<i>n</i> -Бутилметак- рилат	30,0	0,0328 *	0,116	362	10	15,4	4,1		[7]
То же	50,0	0,81	0,148			19,9	4,5	5,4	[8]
»	59,8	2,452	0,196					1,4	[9]
Изобутилметак- рилат	59,8	3,152	0,180					1,4	[9]
<i>t</i> -Бутилме- такрилат	25,9		0,095				3,9	3,5 **	[10]
Цетилметакри- лат	30,0		0,065	98	3 ***		17,8	2,5	—
То же	70,0	3,09	1,080					1,4	—

* Инициатор динитрила азоизомасляной кислоты. ** При 70° . *** Из работы [18].

Из табл. 2 видно, что кинетические величины $k_p/k_0^{1/2}$, $E_{\text{бр}}$ и C_M , полученные в случае ЦМА, в основном соответствуют величинам, характерным для метакриловых эфиров с числом углеродных атомов в спиртовом остатке от 1 до 4. Величина $k_{\text{и}}$ равна примерно половине значения, ожидаемого на основе температурной зависимости $k_{\text{и}}$ для *n*-бутилметакрилата, полученной Матишкой и его сотрудниками [8] и Наир с сотрудниками [9]. Величина $E_p - \frac{1}{2}E_0$ также меньше, чем у других метакрило-

вых эфиров. Вероятным объяснением этого факта является то обстоятельство, что вследствие громоздкого заместителя энергия активации элементарной реакции обрыва цепей больше на 2—3 ккал/моль, чем у эфиров метакриловой кислоты с меньшими заместителями.

Зависимость величины $k_p/k_0^{1/2}$ от температуры в случае ЦМА описывается следующим уравнением:

$$\frac{k_p}{k_0^{1/2}} = 42,3 \exp \left[-\frac{2500}{RT} \right]. \quad (6)$$

При помощи этого уравнения получены данные при 30°. Добо [18] сообщил приблизительное значение величины k_0 , с помощью которого вычислена величина k_p . Из табл. 2 видно, что константа скорости элементарных реакций роста и обрыва цепей, как и предполагалось, в случае ЦМА действительно на один порядок меньше, чем у метакриловых эфиров с низшими спиртовыми заместителями.

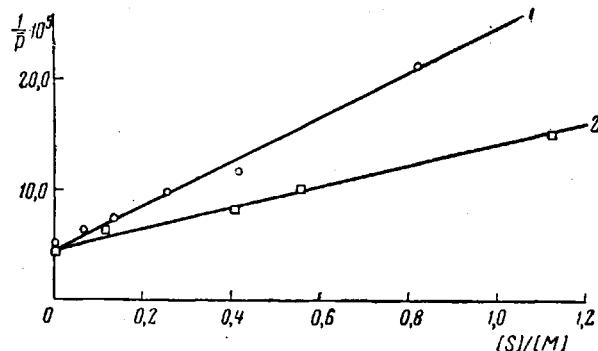


Рис. 4. Степень полимеризации цетилметакрилата, полученного при разных концентрациях четыреххлористого углерода и изопропилбензола.

$[S]$ — концентрация переносчика цепи. 1 — изопропилбензол; 2 — четыреххлористый углерод

Таблица 3

Полимеризация цетилметакрилата в присутствии четыреххлористого углерода при 70°

Концентрация			$\frac{[CCl_4]}{[ЦМА]}$	$[\eta]$	$\frac{1}{P} \cdot 10^5$
цетилметакрилата, моль/л	перекиси бензоила- 10^3 , моль/л	четыреххлористого углерода, моль/л			
2,699	3,06	—	—	2,41	4,40
2,566	3,04	0,480	0,187	1,95	6,38
2,426	3,14	0,984	0,405	1,69	8,24
2,377	3,08	1,323	0,556	1,50	10,20
2,056	2,97	2,328	1,130	1,18	15,60

Исследовалось влияние четыреххлористого углерода и изопропилбензола на полимеризацию ЦМА (табл. 3 и 4, рис. 4). В случае изопропилбензола величина константы переноса цепи ($C = 20,5 \cdot 10^{-5}$) больше, чем в случае четыреххлористого углерода ($C = 9,83 \cdot 10^{-5}$). Это указывает на то, что для величин констант переноса цепи, кроме энергии связи атома, участвующего в реакции переноса цепи (энергия связи C — Cl

Таблица 4
Полимеризация цетилметакрилата в присутствии изопропилбензола при 70°

Концентрация			[ИПБ] [ЦМА]	[η]	$\frac{1}{P} \cdot 10^6$
цетилметакрала- та, моль/л	перекиси бен- зоила, моль/л	изопропил- бензола, моль/л			
2,699	3,01	—	—	2,38	4,52
2,634	3,13	0,171	0,0645	2,00	6,19
2,570	3,03	0,335	0,130	1,81	7,34
2,458	2,88	0,627	0,255	1,53	9,94
2,328	2,95	0,963	0,413	1,39	11,70
2,052	3,11	1,679	0,818	0,98	21,90

меньше, чем энергия связи C — H), важным фактором является полярность радикалов, потому что по литературным данным четыреххлористый углерод является более активным агентом переноса цепи.

Выводы

1. Исследовалась кинетика полимеризации цетилметакрилата, инициированной перекисью бензоила, при 50, 60, 70 и 80° дилатометрическим методом. Найдено, что зависимость конверсии от времени линейна до 66%-ного превращения, затем полимеризация прекращается. При этом не наблюдается участка ускорения, характерного для эфиров акриловой и метакриловой кислот.

2. На основе полученных результатов можно установить, что кинетика полимеризации в большой степени определяется десятикратной вязкостью мономера цетилметакрилата (по сравнению с метилметакрилатом) и его большим молекулярным весом и поэтому константы скоростей элементарных реакций роста и обрыва цепей на один порядок меньше. Энергия активации элементарной реакции обрыва цепей на 2–3 ккал/моль больше, чем у метакриловых эфиров со спиртовыми группами с числом углеродных атомов от 1 до 4. Большой вязкостью среды можно объяснить и весьма малую величину коэффициента эффективности инициирования ($f = 0,14$).

3. Определены константы переноса цепи при 70° с четыреххлористым углеродом ($C = 9,83 \cdot 10^{-6}$) и изопропилбензолом ($C = 20,5 \cdot 10^{-6}$).

Научно-исследовательский институт
пластмассовой промышленности
Будапешт

Поступила в редакцию
16 VI 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. M. H. Mackay, H. W. Melville, Trans. Faraday Soc., 45, 323, 1949.
2. M. S. Matheson, E. B. Bevilacqua, E. E. Auer, E. J. Hart, J. Amer. Chem. Soc., 71, 497, 1949.
3. B. R. Chinmayanandam, H. W. Melville, Trans. Faraday Soc., 50, 73, 1954.
4. X. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 110–112.
5. J. L. O'Brien, F. Gornick, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4757, 1955.
6. G. M. Burnett, P. Evans, H. W. Melville, Trans. Faraday Soc., 49, 1105, 1953.
7. G. M. Burnett, P. Evans, H. W. Melville, Trans. Faraday Soc., 49, 1096, 1953.
8. B. Matyska, J. Kössler, V. Srajer, Collect. Czechoslov. Chem. Comm 23, 1456, 1958.
9. S. A. Nair, M. S. Muthanna, Makromolek. Chem., 47, 114, 1961.
10. D. H. Grant, N. Grassie, Trans. Faraday Soc., 55, 1042, 1959.

11. С. Е. Rehberg, С. Н. Fisher, Industr. and Engng. Chem., 40, 1429, 1948.
12. М. М. Котон, Ф. С. Флоринский, Ж. общ. химии, 21, 1841, 1951.
13. L. Kovács, R. Bácskai, Müanyagipari Kutató Intézet Közleményei, Budapest, 1953.
14. L. Péchy, A. Körösog, A. Vesprémi Vegyipari Egyetem Közleményei, 3, 145, 1959.
15. L. Pogány, Freiberger Forschungsh., A 196, 307.
16. Chien Jen-Yuan, Shih Liang-Ho, Z. phys. Chem., 207, 60, 1957.
17. X. С. Багдасарьян, Р. И. Милютинская, Ж. физ. химии, 27, 420, 1953.
18. J. Dobó, K. Fries, Plaste und Kautschuk, 9, 188, 1962.

POLYMERIZATION OF CETYL METHACRYLATE

D. Hardy, K. Nytray, N. Fedorova, G. Kovács

Summary

The kinetics of benzoyl peroxide initiated polymerization of cetyl methacrylate has been investigated at 50, 60, 70 and 80°, using a dilatometric method. There is a linear relation between the degree of conversion and time of reaction until 66% conversion has been reached, following which the polymerization ceases. No region of acceleration was observed, characteristic of acrylic and methacrylic esters. The nature of the reaction kinetics is largely due to the tenfold higher viscosity of the cetyl methacrylate monomer than the methyl methacrylate monomer as well as the greater molecular weight of the former. Hence the rate constants of the elementary reactions of chain growth and termination are by an order of magnitude lower. The activation energy of chain termination is by 2–3 kcal higher than that for methacrylic esters with alcoholic chains consisting of 1–4 atoms. The high viscosity of the medium also explains the low initiation efficiency ($f = 0.14$). The chain transfer coefficients at 70° were found to be $C = 9.83 \times 10^{-5}$ for the case of carbon tetrachloride and $C = 20.5 \times 10^{-6}$ for the case of isopropylbenzene.