

УДК 541.64+66.095.26+678.744

## КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА

*И. М. Кочнов, М. Ф. Сорокин*

Изучение кинетики полимеризации эфиров метакриловой кислоты может дать важные сведения для понимания связи между реакционной способностью и химическим строением указанных соединений. В ряде работ приведены результаты исследования кинетики и механизма полимеризации метилметакрилата [1—4], пропилметакрилата [5], бутилметакрилата [5—7], изобутилметакрилата [7], цетилметакрилата [8] и других производных метакриловой кислоты [9—11]. Поэтому с теоретической точки зрения представляется интересным изучение кинетики полимеризации непредельных эфиров глицидола, которые содержат наряду с двойной связью также реакционноспособную эпоксидную группу.

Целью данной работы было исследование кинетики радикальной полимеризации глицидилметакрилата (ГМА) в массе и сопоставление полученных результатов с кинетическими данными, полученными при полимеризации других эфиров метакриловой кислоты.

## Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Условия синтеза и свойства ГМА нами описаны ранее [12]. Инициаторы полимеризации — динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) и перекись бензоила (ПБ) — после двухкратной перекристаллизации (ДАК из метанола, а ПБ из хлороформа) имели т. пл. 105 и 103° соответственно.

Полимеризацию ГМА проводили в дилатометрах до ~10%-ной степени превращения. Полученные полимеры дважды переосаждали из раствора в бензоле метанолом и сушили в вакууме при 40° до постоянного веса. Количество глицидных групп в полимерах, определенных по методу Николета и Поултера [13], было таким же, как и в мономерном ГМА, и подтверждало наше предположение, что они в реакции не участвуют. Для определения коэффициента полимеризации полимеров ГМА нами была установлена эмпирическая зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса:

$$[\eta] = 7,83 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,78}, \text{ (мл/г).}$$

Кинетические данные, полученные при полимеризации ГМА в различных условиях, приведены на рис. 1, из которого видно, что скорость полимеризации больше в случае применения в качестве инициатора ДАК; это объясняется, по-видимому, большей скоростью его распада, по сравнению со скоростью распада ПБ, в интервале применяемых температур.

Поскольку нами было установлено, что скорость полимеризации пропорциональна концентрации мономера в первой степени (т. е. скорость инициирования не зависит от концентрации мономера) и корню квадрат-

ному из концентрации инициатора, то скорость полимеризации в стационарный период можно описать следующим уравнением:

$$v = k_{\text{ин}}^{1/2} \cdot \frac{k_p}{k_o^{1/2}} [I]^{1/2} \cdot [M] = (2k_{\text{рас}} \cdot f)^{1/2} \frac{k_p}{k_o^{1/2}} [I]^{1/2} [M] = K [I]^{1/2} [M], \quad (1)$$

где  $k_{\text{ин}}$ ,  $k_p$  и  $k_o$  — константы скоростей инициирования, роста и обрыва цепи,  $k_{\text{рас}}$  — константа распада инициатора;  $f$  — эффективность инициирования;  $[I]$  и  $[M]$  — концентрации инициатора и мономера.

Скорости полимеризации  $v$  и общие константы скоростей  $K$ , найденные из экспериментальных данных, приведены в табл. 1.

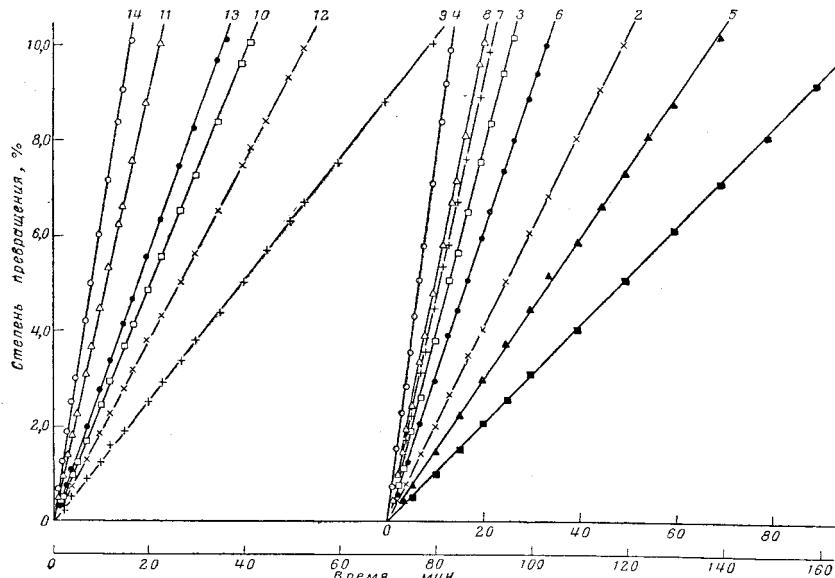


Рис. 1. Кинетика полимеризации ГМА в различных условиях

Номера прямых соответствуют номерам опытов в табл. 1

Чтобы выяснить, происходит ли передача цепи через молекулы инициатора, была исследована зависимость  $1/\bar{P}$  от  $v$  для различных концентраций ДАК и ПБ. Оказалось, что прямолинейная зависимость  $1/\bar{P}$  от  $v$  не нарушается для обоих инициаторов; следовательно, передачей цепи через ДАК и ПБ при полимеризации ГМА можно пренебречь (для ДАК это подтверждается и другими данными [14, 15]). Учитывая реакцию передачи цепи только через мономер, зависимость коэффициента полимеризации от скорости можно представить следующим уравнением [15]:

$$1/\bar{P} = \frac{0,5(1+\lambda) \cdot k_o}{k_p^2} (v / [M]^2) + (k_m / k_p), \quad (2)$$

где  $\bar{P}$  — средний коэффициент полимеризации;  $\lambda$  — доля полимерных радикалов, вступающих в реакцию диспропорционирования;  $k_m$  — константа скорости реакции передачи цепи через мономер.

Соотношение между  $1/\bar{P}$  и  $v/[M]^2$  не зависит от способа и скорости инициирования (если не меняется величина  $\lambda$ ) и позволяет определить  $k_m/k_p$  и  $A' = 0,5(1+\lambda) \cdot k_o/k_p^2$ . При полимеризации ГМА было найдено (см. рис. 2), что  $A = 30,8$  и  $k_m/k_p = 0,59 \cdot 10^{-4}$ .

Как было показано рядом авторов [16—18], эффективность инициирования ДАК заметно меньше единицы и для всех мономеров ее можно принять равной 0,6—0,8. Эффективность инициирования для ПБ, по-видимому, близка к единице. При полимеризации ГМА в присутствии ДАК и ПБ

Таблица 1

## Полимеризация глицидилметакрилата (ГМА)

Опыт, №	Температура полимеризации, °С	Концентрация		$v \cdot 10^4$ , моль/ л·сек	$K \cdot 10^4$ л/ моль·сек	[η] (в бензоде при 25°), мл/г	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$	Скорость инициирования $v_{ин} \cdot 10^4$ , моль/л·сек		$k_{ин} \cdot 10^5$ , сек <sup>-1</sup>	$\frac{k_M}{k_p} \cdot 10^4$
		ГМА, моль/л	инициатора, (моль/л) · 10 <sup>4</sup>					по уравнению (5)	по уравнению (6)		
Инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК)											
1	60	7,321	7,32	1,21	6,40	404,2	1,29	0,98	0,98	1,34	
2	60	7,321	29,28	2,43	6,43	292,5	1,95	3,82	3,94	1,33	
3	60	7,321	109,82	4,70	6,42	191,5	3,36	15,05	14,78	1,36	0,59
4	60	7,321	360,58	8,53	6,43	130,3	5,50	48,47	48,53	1,35	
5	40	7,433	557,50	1,80	1,02	360,7	1,49	—	—	—	
6	50	7,377	368,85	3,62	2,56	229,8	2,66	—	—	—	
7	70	7,264	29,05	5,45	13,92	160,8	4,20	—	—	—	
8	80	7,208	7,21	5,81	30,42	145,4	4,78	—	—	—	
Инициатор — перекись бензоила (ПБ)											
9	60	7,321	29,28	1,53	3,86	358,9	1,50	1,61	1,55	0,54	
10	60	7,321	109,82	2,94	3,83	261,7	2,25	5,64	5,77	0,52	0,59
11	60	7,321	360,53	5,42	3,89	179,5	3,64	19,11	18,95	0,53	
12	50	7,377	368,85	2,30	1,62	294,2	1,94	—	—	—	
13	70	7,264	29,05	3,36	8,60	226,8	2,70	—	—	—	
14	80	7,208	28,83	7,27	18,79	139,3	5,05	—	—	—	

при  $60^\circ$  для определения  $k_p / k_o^{1/2}$  по уравнению (1) принимали  $f_{ДАК} 0,7$  и  $f_{ПБ} 0,95$  [19];  $k_{\text{рас}} \text{ДАК}$  при  $60^\circ$  составляет  $9,61 \cdot 10^{-6}$  сек $^{-1}$  [3], по данным [4]  $k_{\text{рас}} \text{ПБ}$  при  $60^\circ$  равна  $2,76 \cdot 10^{-6}$  сек $^{-1}$ . Было найдено, что при инициировании ДАК  $(k_p / k_o^{1/2})_{60^\circ} = 16,7 \cdot 10^{-2}$ , а ПБ  $(k_p / k_o^{1/2})_{60^\circ} = 16,8 \cdot 10^{-2}$ , откуда легко найти, что  $(k_o / k_p^2) \text{ДАК} = 35,86$ , а  $(k_o / k_p^2) \text{ПБ} = 35,14$ .

Следовательно, доля полимерных радикалов, вступающих в реакцию диспропорционирования (из рис. 2  $0,5(1 + \lambda) \cdot k_o / k_p^2 = 30,8$ ), равняется соответственно 0,72 и 0,75, что хорошо согласуется с данными для метилметакрилата [20, 21] и показывает,

что на механизм реакции обрыва практически не влияет тип применяемого инициатора.

Эффективная (суммарная) величина энергии активации  $E_{\text{эфф}}$  процесса полимеризации из уравнения (1) определяется выражением:

$$E_{\text{эфф}} = \frac{1}{2} E_{\text{ин}} + (E_p - \frac{1}{2} E_o), \quad (3)$$

где  $E_{\text{ин}}$ ,  $E_p$  и  $E_o$  — энергия активации соответствующих элементарных реакций.

На рис. 3 представлена зависимость  $\lg K$  от  $1/T$ , полученная при полимеризации ГМА в присутствии ДАК и ПБ. Прямые имеют практически одинаковый наклон, из которого было найдено  $E_{\text{эфф}} = 18,8 \text{ ккал/моль}$ . Не допуская большой ошибки, для обоих инициаторов можно принять  $E_{\text{ин}} = 30,0 \text{ ккал/моль}$ . Тогда  $E_p - \frac{1}{2} E_o = 3,8 \text{ ккал/моль}$ . Следовательно, температурную

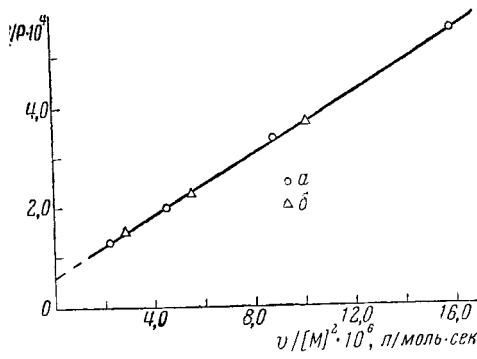


Рис. 2. Зависимость средней длины полимерных цепей от скорости полимеризации:

a — ДАК, б — ПБ

клон, из которого было найдено  $E_{\text{эфф}} = 18,8 \text{ ккал/моль}$ . Не допуская большой ошибки, для обоих инициаторов можно принять  $E_{\text{ин}} = 30,0 \text{ ккал/моль}$ . Тогда  $E_p - \frac{1}{2} E_o = 3,8 \text{ ккал/моль}$ . Следовательно, температурную

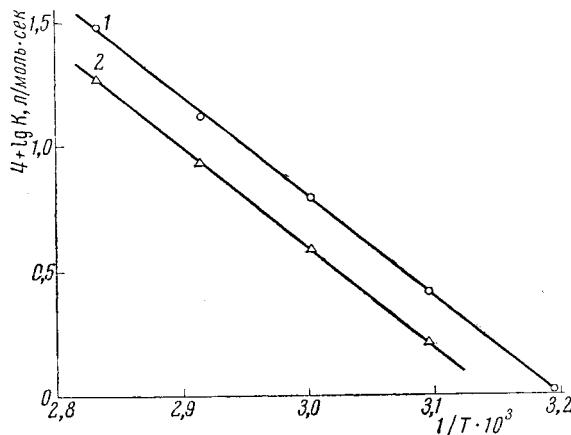


Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции полимеризации ГМА от температуры  
Инициаторы: 1 — ДАК, 2 — ПБ

зависимость  $k_p / k_o^{1/2}$  можно выразить следующим уравнением:

$$k_p / k_o^{1/2} = 52,6 \cdot \exp(3800 / RT). \quad (4)$$

Перепишем уравнение (1) следующим образом  $v^2 / [M]^2 = k_{\text{ин}}(k_p^2 / k_o) \cdot [I]$ . Тогда из графической зависимости  $v^2 / [M]^2$  от  $[I]$  (см. рис. 4) можно определить (по наклону прямых) величину  $k_{\text{ин}} \cdot (k_p^2 / k_o)$ . При полимеризации ГМА в присутствии ДАК и ПБ было найдено, что  $(k_{\text{ин}}) \cdot (k_p^2 / k_o) = 35,86$  для ДАК и  $35,14$  для ПБ.

$(k_o)_{ДАК} = 3,76 \cdot 10^{-7}$  и  $(k_{ин}) \cdot (k_p^2 / k_o)_{ПВ} = 1,50 \cdot 10^{-7}$  л/моль · сек<sup>2</sup>, откуда  $(k_{ин})_{ДАК} = 1,35 \cdot 10^{-5}$  сек<sup>-1</sup> и  $(k_{ин})_{ПВ} = 0,53 \cdot 10^{-5}$  сек<sup>-1</sup>.

Принимая  $\lambda = 0,73$ , мы рассчитали  $v_{ин}$  полимеризации ГМА при 60° с различным количеством инициатора по следующему уравнению:

$$v_{ин} = \frac{2v}{1 + \lambda} (1/\bar{P} - k_M/k_p). \quad (5)$$

Для проверки достоверности полученных результатов скорость инициирования была рассчитана также и по другому уравнению:

$$v_{ин} = 2 \cdot k_{pac} \cdot f \cdot [I]. \quad (6)$$

Результаты приведены в табл. 1, из которой видно, что полученные данные имеют удовлетворительную сходимость.

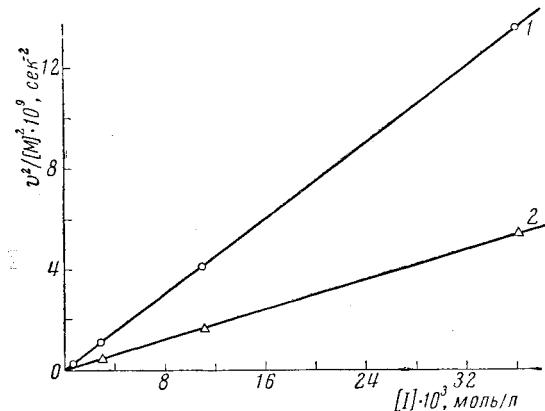


Рис. 4. Зависимость  $v^2 / [M]^2$  от концентрации инициатора:  
1 — ДАК, 2 — ПВ

Используя данные работы [1] и предполагая, что  $k_p / k_o$  для ГМА и метилметакрилата изменяется пропорционально изменению  $k_p / k_o^{1/2}$ , мы получили для ГМА  $(k_p / k_o)_{60^\circ} = 28,84 \cdot 10^{-6}$ . Как было показано Багдасарьяном [4] при анализе литературных данных  $E_o \approx 0$  или, во всяком случае, не превосходит 1,0 ккал/моль. Поэтому нами было принято  $E_o = 0,4$  ккал/моль. Тогда  $(E_p - E_o) = 3,6$  ккал/моль, а  $E_p = 4,0$  ккал/моль, откуда получаем:

$$k_p / k_o = 6,70 \cdot 10^{-3} \exp(-3600 / RT). \quad (7)$$

Таблица 2  
Данные о кинетике полимеризации эфиров метакриловой кислоты

Мономер	Темпера- тура, °C	$\frac{k_p}{k_o^{1/2}}$	$k_p$	$k_o \cdot 10^{-6}$	$E_{\text{ЭФ}}$	$E_p - \frac{1}{2}E_o$	$\frac{k_M}{k_p} \cdot 10^4$	Литера- турная ссылка
Глицидилметакрилат	30	0,095	534	31,7	—	—	—	—
То же	60	0,168	975	33,8	18,8	3,8	5,9	—
Метилметакрилат	30	0,058	286	24,4	—	4,6	0,03	[1]
То же	60	0,120	734	37,4	—	—	6,25	[1]
» »	24	0,075	513	47,0	—	3,6	—	[2]
» »	60	0,125	—	—	19,5	4,4	—	[4]
Произиленметакрилат	30	0,070	467	45,0	—	—	—	[5]
<i>n</i> -Бутилметакрилат	30	0,116	362	10,0	15,4	4,4	—	[5]
То же	50	0,148	—	—	19,9	4,5	5,4	[6]
» »	59,8	0,196	—	—	—	—	1,4	[7]
Изобутилметакрилат	59,8	0,180	—	—	—	—	1,4	[7]
<i>трет</i> -Бутилметакрилат	25,9	0,095	—	—	—	3,9	3,5(70°)	[9]
Цетилметакрилат	30	0,065	98	3	—	—	—	[8]
То же	70	1,080	—	—	17,2	2,5	1,4	[8]

Из уравнений (4) и (7) находим температурную зависимость для  $k_p$  и  $k_o$ :

$$k_p = 4,13 \cdot 10^5 \cdot \exp(-4000 / RT), \quad (8)$$

$$k_o = 6,17 \cdot 10^7 \cdot \exp(-400 / RT). \quad (9)$$

В табл. 2 приведены кинетические величины, полученные авторами для ГМА, и соответствующие литературные данные для других эфиров метакриловой кислоты. Из табл. 2 видно, что значения для  $k_p$ ,  $k_o$ ,  $k_p / k_o^{1/2}$ ,  $k_m / k_p$ ,  $E_{\text{аф}}$  и  $(E_p - 1/2 E_o)$ , найденные при полимеризации ГМА, в основном соответствуют значениям, характерным для метакриловых эфиров с числом углеродных атомов в спиртовом остатке от 1 до 4.

## Выводы

1. Изучена кинетика радикальной полимеризации глицидилметакрилата (ГМА) в массе в зависимости от температуры, типа и концентрации инициатора.

2. На основании экспериментальных данных рассчитаны скорости и константы скоростей полимеризации ГМА при различных температурах и концентрациях инициаторов, а также найдены общая энергия активации, энергия активации роста цепи и величина  $(E_o - 1/2 E_p)$ .

3. Рассчитаны константы и скорости инициирования ГМА при 60°, а также индивидуальные константы скоростей роста, обрыва и передачи цепи через мономер и показана их зависимость от температуры.

4. Установлена эмпирическая зависимость  $[\eta]$  от молекулярного веса.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
28 V 1963

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua, E. J. Hart, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 497, 1949.
2. B. R. Chinmayanandam, H. W. Melville, Trans. Faraday Soc., **50**, 73, 1954.
3. J. P. Van Hook, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., **33**, 429, 1958.
4. X. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 107, 110—113.
5. G. M. Burnett, P. Evans, H. W. Melville, Trans. Faraday Soc., **49**, 1096, 1105, 1953.
6. B. Matuska, J. Kössler, V. Strajer, Coll. Czechoslov. Chem. Comm., **23**, 1456, 1958.
7. S. A. Nair, M. S. Mathana, Makromolek. Chem., **47**, 114, 1961.
8. Д. Харди, К. Нитран, Н. Федорова, Г. Ковач, Высокомолек. соед., **4**, 1872, 1962.
9. И. А. Арбузова, Л. И. Медведева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, 1349.
10. D. H. Grant, N. Grassie, Trans. Faraday Soc., **55**, 1042, 1959.
11. Б. Н. Долгов, Э. В. Кухарская, Д. Н. Андреев, Высокомолек. соед., **2**, 1463, 1960.
12. И. М. Коцюбов, М. Ф. Сорокин, А. Н. Шувалова, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1963, вып. 42, 94.
13. B. H. Nicolet, T. C. Poulter, J. Amer. Chem. Soc., **52**, 1186, 1930.
14. B. Bausal, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., **8**, 529, 1952.
15. S. Palit, U. Nandi, N. Saha, J. Polymer. Sci., **14**, 295, 1954.
16. L. M. Arnett, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 2027, 1952.
17. J. C. Bradbury, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., **222**, 456, 1954.
18. C. Bamford, A. Jenkins, R. Johnson, Nature, **177**, 992, 1956; Proc. Roy. Soc., **239**, 214, 1957.
19. A. I. Lowell, J. R. Price, J. Polymer Sci., **43**, 1, 1960.
20. P. Allen, G. Ayrey, F. Merrett, C. Moore, J. Polymer Sci., **22**, 549, 1956.
21. J. C. Bevington, H. W. Melville, R. Taylor, J. Polymer Sci., **12**, 449, 14, 463, 1954.

# THE POLYMERIZATION KINETICS OF GLYCIDYL METHACRYLATE

*I. M. Kochnov, M. F. Sorokin*

## S u m m a r y

The polymerization kinetics of glycidyl methacrylate in the presence of bisazobutyronitrile and benzoyl peroxide have been investigated. Based on the experimental data the constants and rates of initiation and polymerization as well as the apparent activation energy and the value ( $E_p - \frac{1}{2}E_0$ ) have been calculated. The separate constants for the rate of growth, termination and propagation of the chain through the monomer have been calculated and the temperature dependence of  $k_g/k_t^{1/2}$ ,  $k_g/k_t$  and  $k_t$  have been established. Fractionation of polyglycidylmethacrylate has been carried out and an empirical relation between  $[\eta]$  and the molecular weight has been established.