

УДК 66.095.26 + 678.744 + 678.746

**КИНЕТИКА СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА И СТИРОЛА**

И. М. Кочнов, М. Ф. Сорокин

Изучение кинетики сополимеризации различных мономеров позволяет установить не только оптимальные условия синтеза сополимеров, но и определить ряд кинетических параметров (например, констант скоростей реакции), характеризующих процесс сополимеризации.

Целью данной работы было исследование кинетики радикальной сополимеризации глицидилметакрилата (ГМА) со стиролом в массе и растворителях. Определение основных закономерностей процесса сополимеризации указанных мономеров представляет определенный теоретический и практический интерес, поскольку в этом случае мы имеем возможность получать полимерные продукты, содержащие различное количество эпоксидных групп, способных к дальнейшим химическим превращениям.

Экспериментальная часть

Синтез ГМА проводили по ранее описанной методике [1]. Свойства ГМА и стирола, используемых при изучении кинетики, описаны в работе [2].

Инициаторами реакции сополимеризации ГМА со стиролом служили динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) и перекись бензоила (ПБ), которые после двухкратной перекристаллизации (ДАК из метанола, а ПБ из хлороформа) имели т. пл. 105 и 103° соответственно. В качестве растворителей применяли очищенные известными способами и свежеперегнанные толуол, диоксан и циклогексанон.

Сополимеризацию ГМА и стирола проводили в присутствии различного количества инициатора при 60, 70 и 80° в атмосфере азота. Контроль реакции осуществляли по изменению степени превращения во времени (при этом сополимеры контрольных проб дважды пересаждали из бензольного раствора метанолом и высушивали в вакууме при 40° до постоянного веса).

Результаты исследования и их обсуждение

Изучение кинетики сополимеризации ГМА и стирола в массе и растворителях до максимально возможной степени превращения показало, что процесс сополимеризации имеет такой же общий характер, как и в случае гомополимеризации этих мономеров. Для характеристики процесса сополимеризации в различных условиях мы определяли суммарную константу скорости для стационарного периода реакции, т. е. при небольшой глубине превращения.

Данные о зависимости степени превращения от времени, полученные при сополимеризации ГМА и стирола в массе, показаны на рис. 1. Скорости сополимеризации ($v_{\text{соп}}$), определенные из наклона прямых рис. 1, приведены в табл. 1, из которой хорошо видна зависимость скорости от концентрации инициатора, температуры реакции и исходного соотношения мономеров.

Константы скоростей сополимеризации ($K_{\text{соп}}$), величины которых также приведены в табл. 1, были определены по уравнению:

$$v_{\text{соп}} = K_{\text{соп}} \cdot [I]^{1/2} ([A] + [B]), \quad (1)$$

где $[I]$ — концентрация инициатора, а $([A] + [B])$ — суммарная концентрация мономеров при определенном их соотношении (А относится к ГМА, В — к стиролу).

Такая зависимость скорости сополимеризации (т. е. пропорциональность корню квадратному из концентрации инициатора и концентрации

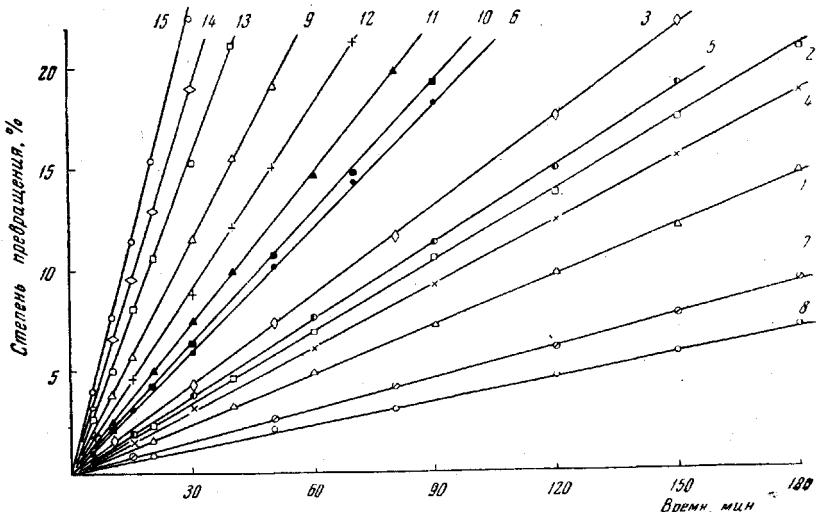


Рис. 1. Кинетика сополимеризации ГМА и стирола в массе (номера прямых соответствуют порядковым номерам в табл. 1)

мономеров в первой степени) подтверждается данными, приведенными на рис. 2, а (наклон прямой 1 дает величину, равную 0,49, а порядок реакции по мономерам не зависит от типа применяемых растворителей и равен $1,02 \pm 0,05$ (прямые 2—4)). Следовательно, в данном случае скорость инициирования не зависит от концентрации мономеров и состава реакционной

Таблица 1

Данные о кинетике сополимеризации ГМА и стирола в массе

№ п/п	Молярное соотношение ГМА : стирол	Температура сополимеризации, °С	Концентрация, моль/л		$v_{\text{соп}} \cdot 10^4$, моль/л · сек	$K_{\text{соп}} \cdot 10^4$, л/моль · сек	Φ
			мономеров	инициатора (ДАК) · 10 ³			
1	1:2	60	7,985	11,98	1,09	1,24	2,24
2	1:2	60	7,985	23,96	1,55	1,25	—
3	1:2	60	7,985	39,93	1,96	1,23	—
4	1:1	60	7,782	11,71	1,35	1,60	2,32
5	2:1	60	7,636	11,45	1,62	1,98	2,30
6	9:1	60	7,413	11,12	2,51	3,21	2,25
7	1:9	60	8,243	12,36	0,712	0,778	2,48
8	0:1	60	8,363	12,55	0,550	0,587	—
9	1:0	60	7,321	10,98	4,70	6,12	—
10	1:2	70	7,911	11,86	2,81	3,26	—
11	1:1	70	7,738	11,61	3,20	3,84	—
12	2:1	70	7,571	11,35	3,83	4,76	—
13	1:2	80	7,839	11,76	6,88	8,09	—
14	1:1	80	7,670	11,51	8,08	9,83	—
15	2:1	80	7,510	11,26	9,42	11,84	—

смеси и определяется константой скорости распада инициатора, его концентрацией и эффективностью инициирования.

Исходя из этого предположения, нами было выведено уравнение, связывающее скорость сополимеризации со скоростями раздельной полимеризации v_A и v_B [3]:

$$v_{\text{соп}} = \frac{v_A \cdot v_B \cdot \psi}{(\rho + 2 \cdot \Phi \cdot \gamma + \mu)^{1/2}}, \quad (2)$$

где $\psi = r_1[A]^2 + 2[A] \cdot [B] + r_2[B]^2$, $\rho = (r_1 \cdot v_B \cdot [A_p] \cdot [A])^2$, $\gamma = r_1 \cdot r_2 \cdot v_B \cdot [A_p] \cdot [B_p] / [A] \cdot [B]$ и $\mu = (r_2 \cdot v_A \cdot [B_p] \cdot [B])^2$; $[A_p]$ и $[B_p]$ — начальные концентрации мономеров А и В при раздельной полимеризации; $[A]$ и $[B]$ — начальные концентрации мономеров А и В при сополимеризации.

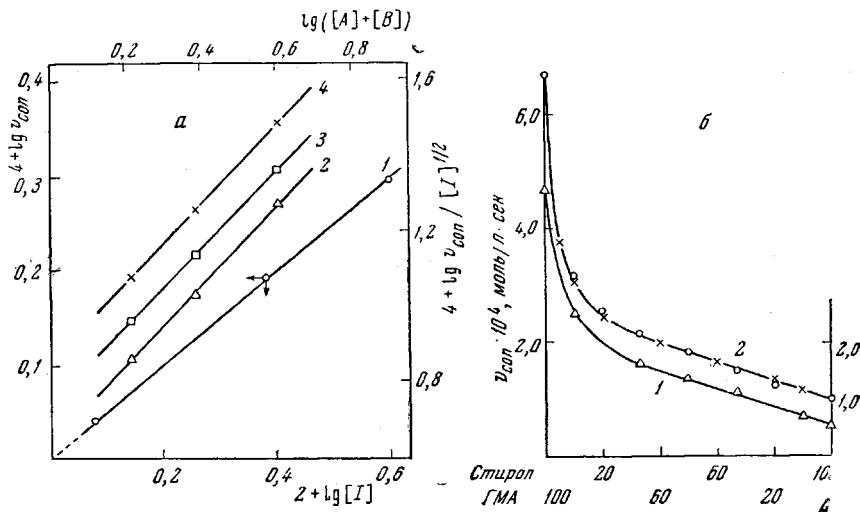


Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации ГМА и стирола: а — от концентрации инициатора и мономеров:

1 — сополимеризация в массе, 2 — в толуоле, 3 — в диоксане, 4 — в циклогексаноне;

б — от состава исходной смеси мономеров:

1 — сополимеризация в массе (60°); 2 — сополимеризация в диоксане (80°). А — состав смеси мономеров, мол. %

Уравнение (2) позволяет определить из экспериментально найденных скоростей полимеризации константу Φ , характеризующую склонность радикалов А и В к взаимодействию путем рекомбинации или диспропорционирования, т. е. склонность системы к «перекрестному» обрыву:

$$\Phi = \frac{(v_A \cdot v_B \cdot \psi)^2 + v_{\text{соп}}^2 (\rho + \mu)}{2 \cdot v_{\text{соп}}^2 \cdot \gamma}. \quad (3)$$

Постоянство значений Φ , найденных при различных соотношениях мономеров в реакционной смеси, может служить доказательством справедливости уравнения (2).

Величины значений константы Φ , определенной по уравнению (3) при различном молярном соотношении мономеров, приведены в табл. 1. Зависимость « $v_{\text{соп}} — состав»», рассчитанная при среднем значении Φ , хорошо совпадает с экспериментальными данными (см. рис. 2, б, кривая 1).$

Следует отметить, что во многих случаях величина Φ не остается постоянной и меняется в зависимости от составов смеси мономеров [4—6]. Однако, как для систем, где определялась непосредственно скорость ини-

цирования тем или другим способом, так и для систем, где делалось предположение о независимости скорости инициирования от состава, как правило, удается подобрать такое значение Φ , которое отвечало бы опытной кривой зависимости « $v_{\text{соп}} - \text{состав}$ ».

Константы относительной активности ГМА и стирола при 60°, найденные при их сополимеризации, составляют соответственно $r_1 = 0,55$ и $r_2 = 0,45$ [7]. При полимеризации ГМА в массе нами было найдено, что зависимость констант скоростей роста и обрыва от температуры описывается следующими уравнениями [8]:

$$\begin{aligned} k_{p(\text{AA})} &= 4,13 \cdot 10^5 \cdot \exp(-4000 / RT) \\ k_{o(\text{AA})} &= 6,17 \cdot 10^7 \cdot \exp(-400 / RT). \end{aligned} \quad (4)$$

Из литературных данных [9] известна также температурная зависимость $k_{p(\text{ВВ})}$ и $k_{o(\text{ВВ})}$ для стирола:

$$\begin{aligned} k_{p(\text{ВВ})} &= 9,35 \cdot 10^6 \cdot \exp(-7250 / RT) \\ k_{o(\text{ВВ})} &= 7,10 \cdot 10^8 \cdot \exp(-1500 / RT). \end{aligned} \quad (5)$$

При 60° константы скоростей роста и обрыва, определенные по уравнениям (4) и (5) соответственно равняются $k_{p(\text{AA})} = 9,75 \text{ л/моль·сек}$, $k_{o(\text{AA})} = 3,38 \cdot 10^7 \text{ л/моль·сек}$, $k_{p(\text{ВВ})} = 178 \text{ л/моль·сек}$ и $k_{o(\text{ВВ})} = 7,36 \cdot 10^7 \text{ л/моль·сек}$.

Принимая во внимание величины константы r_1 и r_2 и констант скоростей роста для ГМА и стирола при их гомополимеризации, находим константы роста для этих мономеров при сополимеризации:

$$\begin{aligned} k_{p(\text{AB})} &= \frac{k_{p(\text{AA})}}{r_1} = \frac{975}{0,55} = 1773 \text{ л/моль·сек}, \\ k_{p(\text{BA})} &= \frac{k_{p(\text{ВВ})}}{r_2} = \frac{178}{0,45} = 395 \text{ л/моль·сек}. \end{aligned}$$

Полученные результаты подтверждают значительно большую реакционную способность глицидилметакрилатных радикалов по сравнению со стиральными радикалами.

Зная константу Φ ($\Phi_{\text{ср}} = 2,32$) и индивидуальные константы скоростей обрыва, из соотношения $\Phi = k_{o(\text{AB})} / k_{o(\text{AA})}^{1/2} k_{o(\text{ВВ})}^{1/2}$ определяем константу скорости «перекрестного» обрыва при сополимеризации: $k_{o(\text{AB})} = 2,32 \cdot (3,38 \cdot 10^7)^{1/2} \cdot (7,36 \cdot 10^7)^{1/2} = 1,16 \cdot 10^8 \text{ л/моль·сек}$.

Следовательно, при сополимеризации ГМА и стирола в массе при обрыве реакционных цепей большое место занимает «перекрестный» обрыв (т. е. преобладает обрыв при столкновении разнородных радикалов).

Среднее значение энергии активации процесса сополимеризации ГМА и стирола (при молярном соотношении мономеров от 2 : 1 до 1 : 2), рассчитанное по уравнению Вант-Гоффа, составляет $20,9 \pm 0,2 \text{ ккал/моль}$. Следует отметить, что энергия активации мало изменяется от соотношения мономеров, хотя имеет некоторую тенденцию к уменьшению при увеличении доли ГМА в реакционной смеси. Энергия активации при раздельной полимеризации ГМА и стирола составляет соответственно 18,8 [8] и 21,3 ккал/моль [10].

При изучении кинетики сополимеризации ГМА и стирола в различных растворителях было установлено, что зависимость $\lg v_{\text{соп}}$ от $\lg [I]$ представляет собой прямые линии с одинаковым наклоном для всех растворителей, равным 0,51. Следовательно, при сополимеризации изучаемых мономеров в растворителях, как и при сополимеризации в массе, $v_{\text{соп}}$ пропорциональна $[I]^{1/2}$ (выше уже отмечалось, что $v_{\text{соп}}$ пропорциональна также концентрации мономеров в первой степени), т. е. подчиняется уравнению

нию (1), по которому и были определены константы скоростей реакции — $K_{\text{соп}}$.

Результаты, полученные при сополимеризации ГМА и стирола в растворителях, приведены в табл. 2 и 3.

Как видно из табл. 2, $K_{\text{соп}}$ (при прочих равных условиях) увеличивается в ряду: толуол, диоксан, циклогексанон. Поскольку скорость распада

Таблица 2
Данные о кинетике сополимеризации ГМА и стирола в растворителях
(Молярное соотношение ГМА : стирол 1 : 2)

Температура сополимеризации, °C	Концентрация, моль/л мономеров	инициатора · 10 ³	Растворитель	$v_{\text{соп}} \cdot 10^4$, моль/л · сек	$K_{\text{соп}} \cdot 10^4$, л/моль · сек
Инициатор — ДАК					
80	1,616	8,08	Толуол	0,650	4,47
80	2,415	7,25	То же	0,910	4,43
80	2,415	12,08	»	1,17	4,45
80	2,415	24,15	»	1,73	4,61
80	3,994	19,98	»	2,66	4,71
				Среднее	4,54
70	2,415	12,08	»	0,529	1,99
50	2,415	12,08	»	0,208	0,783
80	1,616	8,08	Диоксан	0,82	5,64
80	2,415	7,25	»	1,18	5,75
80	2,415	12,08	То же	1,50	5,65
80	2,415	24,15	»	2,12	5,66
80	3,994	19,98	»	3,23	5,72
				Среднее	5,68
70	2,415	12,08	»	0,636	2,39
60	2,415	12,08	»	0,245	0,925
80	1,616	8,08	Циклогексанон	1,09	7,50
80	2,415	7,25	»	1,52	7,44
80	2,415	12,08	То же	1,98	7,48
80	2,415	24,15	»	2,87	7,56
80	3,994	19,98	»	4,29	7,60
				Среднее	7,52
70	2,415	12,08	Циклогексанон	0,789	2,97
60	2,415	12,08	»	0,296	1,12
Инициатор — ПБ					
60	2,415	12,08	Циклогексанон	0,180	0,733
70	2,415	12,08	То же	0,516	1,94
80	2,415	12,08	»	1,14	4,30

ДАК практически не зависит от характера растворителя, то нельзя считать причиной различия $v_{\text{соп}}$ в указанных растворителях изменение скоростей инициирования. Такую последовательность увеличения $v_{\text{соп}}$, по-видимому, можно объяснить различной скоростью передачи цепи через растворитель (передачей цепи через инициатор, как было показано нами ранее [8], можно пренебречь, а что касается передачи цепи через молекулы мономеров, то она не должна заметно отличаться при использовании того или другого растворителя). Не исключена возможность, что различие $v_{\text{соп}}$ связано с различной вязкостью применяемых растворителей (хотя диоксана в 1,82 раза, а циклогексанона в 3,4 раза больше вязкости толуола), которая оказывает существенное влияние на скорость обрыва реакционных цепей — с увеличением вязкости системы скорость обрыва уменьшается, что в свою очередь приводит к увеличению общей скорости реакции.

Из данных табл. 3 видно, что начальное соотношение мономеров оказывает существенное влияние на $v_{\text{соп}}$ (с увеличением доли ГМА в реак-

Таблица 3

Зависимость кинетических параметров, полученных при сополимеризации ГМА и стирола в растворителях, от исходного соотношения мономеров
 (80°, концентрация мономеров и инициатора (ДАК) соответственно:
 $2,415$ и $12,08 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Молярное соотношение ГМА : стирол	Растворитель	$v_{\text{соп}} \cdot 10^4$, моль/л · сек	$K_{\text{соп}} \cdot 10^4$, л/моль · сек	Φ
1:0	Толуол	5,20	19,56	—
2:1	То же	1,80	6,78	4,41
1:1	»	1,42	5,35	5,86
1:2	»	1,17	4,45	7,22
1:4	»	1,01	3,80	7,76
0:1	»	0,75	2,82	—
1:0	Диоксан	6,71	25,20	—
4:1	То же	2,53	9,53	5,39
2:1	»	2,14	8,17	5,90
1:1	»	1,83	6,89	6,49
1:2	»	1,50	5,65	8,33
1:4	»	1,28	4,82	10,10
0:1	»	1,02	3,84	—
1:0	Циклогексанон	8,21	30,88	—
2:1	»	2,65	9,98	6,85
1:1	»	2,26	8,53	7,86
1:2	»	1,98	7,48	8,66
1:4	»	1,65	6,22	12,04
0:1	»	1,42	5,35	—

ционной смеси $v_{\text{соп}}$ увеличивается, что указывает на большую его реакционную способность по сравнению со стиролом). Значения Φ , рассчитанные по уравнению (3), монотонно возрастают с увеличением доли стирола в системе, причем Φ по абсолютной величине больше, чем было получено при сополимеризации ГМА и стирола в массе. Следовательно, на величину «перекрестного» обрыва влияет разбавление реакционной смеси растворителем, а также в некоторой степени и характер растворителя (Φ увеличивается в ряду: толуол, диоксан, циклогексанон). Однако, как это видно из рис. 2, б, кривая 2, построенная по уравнению (2) с использованием среднего значения Φ (сополимеризация в диоксане), удовлетворительно совпадает с экспериментальными данными. Аналогичная зависимость сохраняется и для случая сополимеризации ГМА со стиролом в толуоле и циклогексаноне.

Зависимость $\lg K_{\text{соп}}$ от $1/T$ (соотношение ГМА: стирол 1:2) представляет прямые линии с одинаковым наклоном для всех растворителей (см. рис. 3). Величина энергии активации составляет $21,1 \pm 0,3$ ккал/моль. Температурная зависимость $K_{\text{соп}}$, которая отличается только предэкспоненциальным множителем, описывается следующим уравнением:

$$K_{\text{соп}} = A \cdot \exp(-21,100 / RT),$$

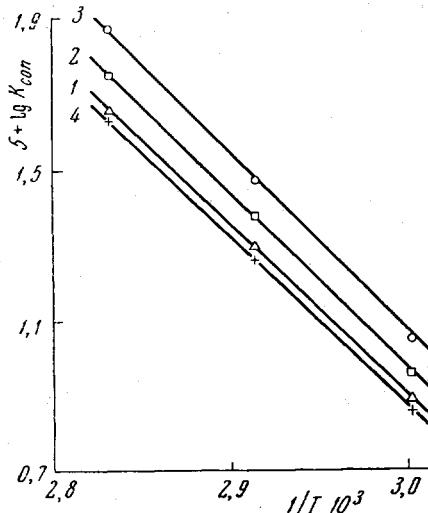


Рис. 3. Зависимость константы скорости сополимеризации ГМА и стирола в растворителях от температуры:

1 — в толуоле, 2 — в диоксане, 3 — в циклогексаноне (инициатор — ДАК); 4 — в циклогексаноне (инициатор — ПВ)

где A составляет $5,50 \cdot 10^9$, $6,55 \cdot 10^9$ и $8,24 \cdot 10^9$ соответственно для толуола, диоксана и циклогексанона (инициатор — ДАК) и $5,06 \cdot 10^9$ для циклогексанона при инициировании ПБ.

Выводы

1. Изучена кинетика сополимеризации глицидилметакрилата и стирола в массе и растворителях по свободнорадикальному механизму и показано, что скорость реакции пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора и концентрации мономеров в первой степени.

2. Выведено уравнение, связывающее скорость сополимеризации со скоростями раздельной полимеризации мономеров, которое позволяет определить коэффициент «перекрестного» обрыва Φ .

3. Показана зависимость скорости сополимеризации от температуры реакции, соотношения мономеров, характера растворителя и инициатора, а также от концентрации мономеров и инициатора.

4. Определены константы скоростей роста и обрыва при сополимеризации глицидилметакрилата и стирола и показано, что глицидилметакрилатные радикалы имеют значительно большую реакционную способность по сравнению со стирольными радикалами, а при обрыве цепей большое место занимает «перекрестный» обрыв, т. е. преобладает обрыв при столкновении разнородных радикалов.

5. Найдены энергии активации при сополимеризации указанных мономеров в массе и растворителях и показано, что характер растворителя не оказывает заметного влияния на величину энергии активации, а температурная зависимость константы скорости в различных растворителях отличается только предэкспоненциальным множителем.

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

Поступила в редакцию
11 XII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Коchnov, М. Ф. Сорокин, А. Н. Шувалова, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1963, вып. 42, 94.
2. М. Ф. Сорокин, И. М. Коchnов, Пласт. массы, 1963, № 1, 7.
3. И. М. Коchnов, Диссертация, 1964.
4. C. Walling, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1930, 1949.
5. E. Bonsal, L. Valentine, H. W. Melville, Trans. Faraday Soc., 48, 763, 1952.
6. G. Vignett, H. Gersmann, J. Polymer Sci., 28, 655, 1958.
7. М. Ф. Сорокин, И. М. Коchnов, Высокомолек. соед., 6, 798, 1964.
8. И. М. Коchnов, М. Ф. Сорокин, Высокомолек. соед., 6, 791, 1964.
9. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 108.
10. A. V. Tobolsky, B. Baysal, J. Polymer Sci., 11, 471, 1953.

KINETICS OF THE COPOLYMERIZATION OF GLYCIDYL METHACRYLATE AND STYRENE

I. M. Kochnov, M. F. Sorokin

Summary

The radical copolymerization kinetics of glycidyl methacrylate and styrene in bulk and in solutions have been investigated and the main characteristics of the copolymerization process with respect to the monomer ratios, reaction temperature, initiator species, solvent etc. have been established. It has been shown that v_{cop} is proportional to $[I]$ and $([A] + [B])$. The activation energy of the reaction and the rate constants of chain propagation and termination have been determined. An equation has been derived correlating v_{cop} with the rates of separate polymerization of the monomers, allowing the «cross» termination constant Φ to be determined.