

УДК 66.095.26+678.744

РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛАКРИЛАТА  
В РАСТВОРЕ В ТРИЭТИЛАМИНЕ И ТЕТРАГИДРОФУРАНЕ \*

*Н. Н. Розовская, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин*

Метилакрилат под действием радиации при низких температурах полимеризуется не только в массе [1], но и в растворе в веществах электронодонорной и электроноакцепторной природы [2].

На основании полученных данных был сделан вывод о том, что радиационная полимеризация метилакрилата (МА) в растворе в хлористом этиле протекает при низких температурах по радикальному механизму [2].

Данное сообщение посвящено исследованию радиационной полимеризации МА в растворе в веществах электронодонорной природы (триэтиламин, тетрагидрофуран).

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Метод очистки МА был описан ранее [2].

Тетрагидрофуран (ТГФ) и триэтиламин (ТЭА) обрабатывали металлическим патрием и перегоняли, после чего ТГФ дополнительно обрабатывали металлоароматическим комплексом (натрий — антрацен), а ТЭА — гидридом кальция. Чистые ТЭА и ТГФ хранили в отсутствие воздуха и перед использованием повторно перегоняли в вакууме. Окись магния прогревали при 140° в течение 2 час., а затем при 115—120° в течение 12 час. в вакууме.

Методика. Опыты проводили на источнике гамма-излучения  $\text{Co}^{60}$  активностью 20 000 э-з/с радиа [3].

Для исследования кинетики полимеризации был применен дилатометрический метод. Методика проведения опытов, а также конструкция дилатометра были описаны ранее [4]. Исследовалась начальная стадия полимеризации (до 3% конверсии). Термостатирование дилатометров в условиях низких температур осуществляли при помощи криостата [5].

Полимеры выделяли из реакционной смеси гептаном в присутствии гидрохинона и после промывки осадителем высушивали в вакууме до постоянного веса при 50°.

Молекулярные веса вычисляли из величин характеристикой вязкости по формуле [6]:

$$[\eta] = 3,5 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,81}.$$

Результаты опытов и их обсуждение

Была исследована зависимость скорости полимеризации МА в среде ТЭА и ТГФ от интенсивности излучения ( $\gamma$ -лучи) при +25 и —78° и концентрациях мономера 1,0 и 5,8 моль/л.

Полученные результаты приведены на рис. 1. Наклон прямых в координатах  $\lg w - \lg I$  соответствует следующим значениям величины  $m$  в

\* 2-е сообщение из серии «Исследование механизма радиационной полимеризации метилакрилата в различных растворителях в условиях низких температур».

уравнении  $w = kI^m$ , характеризующем зависимость скорости полимеризации от интенсивности излучения (табл. 1).

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что при полимеризации МА в растворе в ТГФ величина  $m$  близка к 0,5, что характерно для радикального механизма полимеризации. При полимеризации МА в ТЭА как при  $+25^\circ$ , так и при  $-78^\circ$  величина  $m$  близка к единице.

Была исследована зависимость начальной скорости полимеризации МА и молекулярного веса образующихся полимеров от концентрации мономера в растворе в ТЭА и ТГФ при  $-78^\circ$ .

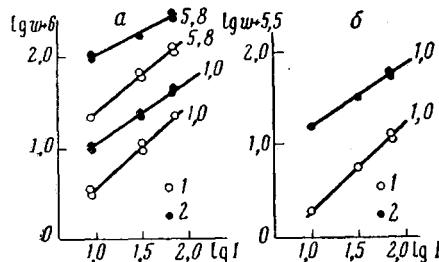


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации метилакрилата в растворе от интенсивности излучения при  $-78^\circ$  (а) и  $25^\circ$  (б) и концентрациях мономера 1,0 и 5,8 моль/л:

1 — в триэтиламине, 2 — в тетрагидрофуране

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации метилакрилата от концентрации мономера ( $-78^\circ$ , 70 рад/сек.):

1 — в триэтиламине, 2 — в тетрагидрофуране

Результаты, приведенные на рис. 2 и в табл. 2, показывают, что в присутствии указанных веществ, особенно ТЭА, скорость полимеризации МА и молекулярный вес образующихся полимеров резко уменьшаются.

На рис. 3 приведены данные о зависимости скорости радиационной полимеризации МА в растворе от температуры. Из этих данных видно, что скорость полимеризации МА в растворе в ТЭА и ТГФ непрерывно падает с понижением температуры. Зависимость  $\lg w = (1/T)$  в исследованных условиях близка к линейной. Найденные величины суммарной энергии активации полимеризации МА несколько увеличиваются при повышении концентрации мономера в растворе и составляют в ТЭА  $\sim 1, 1,5$  и  $2 \text{ ккал/моль}$  при концентрации мономера 1,4 и 6,8 моль/л соответственно, а в ТГФ —  $1,5$  и  $2,5 \text{ ккал/моль}$  при концентрации мономера 1 и 5,8 моль/л.

Из представленных на рис. 4 данных видно, что кривые, описывающие зависимость молекулярного веса полиметилакрилата от температуры полимеризации в растворе (1 моль/л), проходят через максимум.

Зависимость скорости полимеризации МА в растворе в ТЭА при низких температурах от интенсивности излучения в степени, близкой к единице, можно было бы объяснить анионной природой реакции полимеризации.

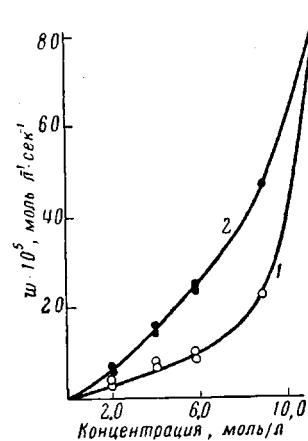


Рис. 2

Таблица 1

Величина  $m$

Растворитель	Концентрация мономера, моль/л	$m$	
		$+25^\circ$	$-78^\circ$
Триэтиламин	1,0	0,95	0,9
	5,8	—	0,8
Тетрагидрофуран	1,0	0,65	0,6
	5,8	—	0,5

Однако аналогичный характер зависимости наблюдается также и при обычных температурах (табл. 1), при которых развитие ионной полимеризации мало вероятно. Эти данные, а также установленная зависимость скорости полимеризации и молекулярного веса образующихся полимеров от концентрации мономера в растворе могут быть объяснены с по-

Таблица 2

**Зависимость молекулярного веса полиметилакрилата  
от концентрации мономера в растворе  
( $-78^{\circ}$ , 70 рад/сек)**

Растворитель	Концентрация мономера, моль/л				
	1	2	4	6	9
Триэтиламин	1 500	16 000	30 000	40 000	70 000
Тетрагидрофуран *	20 000	40 000	90 000	150 000	280 000

\* При полимеризации в массе мол. вес полимера соответствует 800 000.

зий радикальной полимеризации, если допустить, что полимеризация МА в растворе ингибируется молекулами растворителя (особенно ТЭА) в результате реакций передачи цепи. В случае анионной полимеризации можно было бы ожидать не уменьшения, а увеличения скорости реакции в присутствии растворителей электронодонорного характера [7].

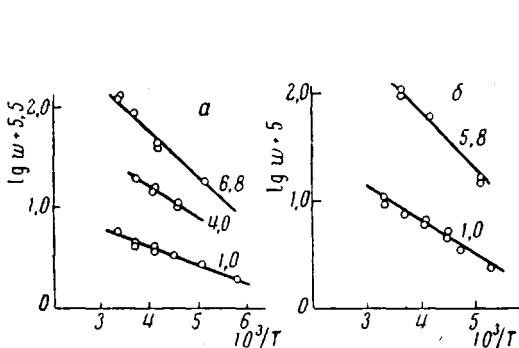


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации метилакрилата в растворе от температуры (30 рад/сек):  
а — в триэтиламине; б — в тетрагидрофуране. Цифры на кривых — концентрация, моль/л

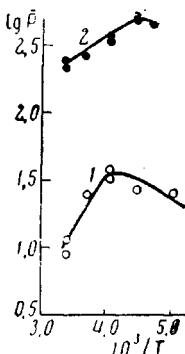


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость молекулярного веса полиметилакрилата от температуры полимеризации.  
Концентрация мономера 1 моль/л, 30 рад/сек. 1 — в триэтиламине, 2 — в тетрагидрофуране

Участие реакций передачи цепи в обрыве кинетических цепей должно привести к понижению суммарной энергии активации процесса полимеризации, поскольку энергия активации реакции передачи цепи  $E_s > E_0$ . Очевидно, что в этом случае понижение суммарной энергии активации должно быть тем больше, чем большее значение имеют реакции передачи цепи (например, чем меньше концентрация мономера в растворе).

Полученные в данной работе низкие значения суммарной энергии активации для полимеризации МА в электронодонорных средах, а также установленная зависимость величины энергии активации от концентрации мономера в растворе согласуются с высказанными соображениями.

Электроноакцепторные свойства метилакрилатного радикала обусловливают его повышенную склонность к реакциям передачи цепи через молекулы электронодонорных веществ, поскольку в этом случае имеет место сильная поляризация в переходном состоянии. Как показано Бемфордом и др. [8], реакция передачи цепи от полиметилакрилатного радикала через молекулы ТЭА протекает с большой скоростью; при этом полимеризация МА замедляется. Как полагают авторы цитируемой работы, реакция осуществляется за счет отрыва атома водорода от  $\alpha$ -метиленовой группы ТЭА. Ингибиование полимеризации объясняется образованием из молекулы ТЭА радикала, обладающего малой реакционной способностью, вследствие сопряжения неспаренного электрона со свободной парой электронов азота.

Идея radicalного механизма радиационной полимеризации МА в электронодонорной среде в условиях низких температур подтверждается данными, полученными при полимеризации МА в присутствии ингибиторов radicalной полимеризации (бензоинон, дифенилпикрилгидразил), а также хлористого этила, подавляющего анионную полимеризацию [9].

Из данных, приведенных на рис. 5 и 6, видно, что при полимеризации МА в растворе в ТЭА при  $-78^\circ$  в присутствии бензоинона и дифенилпикрилгидразила (ДФПГ) наблюдается индукционный период, продол-

Таблица 3  
Полимеризация метилакрилата в растворе  
в присутствии хлористого этила  
(Концентрация мономера 1 моль/л,  $-78^\circ$ ,  
70 рад/сек)

Растворитель	Количество добавленного хлористого этила, об. %	Скорость $\cdot 10^5$ , моль/л. сек	Мол. вес
Триэтиламин	0	1,5	1 100
	12	1,8	9 000
	50	1,9	12 000
Тетрагидрофуран	100	2,2	19 000
	0	2,6	20 000
	3	2,6	20 000
Тетрагидрофуран	11	2,6	20 000
	90	2,5	20 000

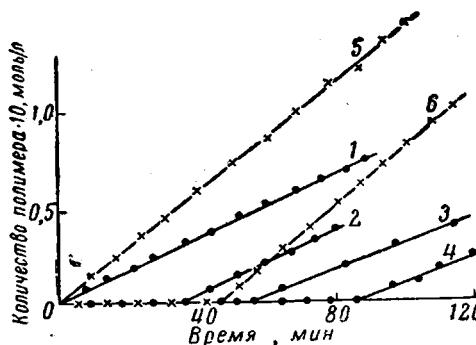


Рис. 5

Рис. 5. Влияние ДФПГ на кинетику полимеризации метилакрилата в растворе в триэтиламине ( $-78^\circ$ , 70 рад/сек)

Концентрация мономера и ДФПГ (моль/л) соответственно: 1 — 1,0; 0,0; 2 — 1,2; 0,0012; 3 — 1,0; 0,0019; 4 — 1,0; 0,0035; 5 — 2,15; 0,0; 6 — 2,0; 0,0025

Рис. 6. Влияние бензоинона (0,0045 моль/л) на кинетику полимеризации метилакрилата ( $-78^\circ$ , 70 рад/сек) в растворе в триэтиламине:

1, 2 — 1 моль/л; 3, 4 — 3,9 моль/л; 2, 4 — без бензоинона

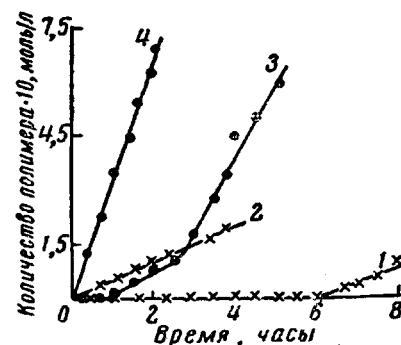


Рис. 6

жительность которого увеличивается при повышении концентрации ингибитора и уменьшении концентрации мономера. Добавка хлористого этила (табл. 3) не вызывает ингибирования полимеризации МА в растворе в ТГФ, а в ТЭА приводит даже к увеличению скорости процесса и повышению молекулярного веса образующихся полимеров.

Из приведенных данных следует, что полимеризация МА в исследованных условиях протекает преимущественно по радикальному механизму. Однако при проведении полимеризации в специальных условиях значительную роль могут играть и ионные реакции. Так, например, полимеризация МА в растворе в ТЭА в присутствии окиси магния при  $-78^{\circ}$  (табл. 4) протекает с большей скоростью и с образованием полимеров большего молекулярного веса, чем в отсутствие добавки. В то же время никакого кинетического эффекта в присутствии окиси магния не наблюдается при  $0^{\circ}$ .

Эти данные могут указывать на повышение доли ионных реакций при проведении полимеризации в присутствии  $MgO$  в области низких температур. Механизм полимеризации мономеров различной природы в присутствии твердых добавок рассмотрен в работах [10, 11].

### Выводы

- Показано, что скорость радиационной полимеризации метилакрилата и молекулярные веса образующихся полимеров резко уменьшаются при проведении реакции при низких температурах в триэтиламине и тетрагидрофуране.
- Энергия активации реакции полимеризации метилакрилата в растворе в триэтиламине и в тетрагидрофуране в интервале температур  $+25$ — $-78^{\circ}$  колеблется в зависимости от концентрации мономера и природы растворителя от 1 до 2,5 ккал/моль.
- Рассмотрена роль реакций передачи цепи при радиационной полимеризации метилакрилата в изученных условиях.
- Установлено значительное ингибирующее действие бензохинона и дифенилпикрилгидразила на полимеризацию метилакрилата при низких температурах.
- Полимеризация метилакрилата при низких температурах в растворе в триэтиламине и в тетрагидрофуране протекает по радикальному механизму. При полимеризации в присутствии окиси магния существенное значение приобретают ионные реакции.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
14 IX 1964

### ЛИТЕРАТУРА

- A. Chapiro, Radiation Chemistry of Polymeric systems, Intersci. Publish., 1962, p. 192.
- Н. Н. Розовская, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., 7, 1383, 1965.
- А. Х. Брегер, В. А. Белынский, В. Л. Карпов и др., Тр. всес. науч.-техн. конф. по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, Москва, апрель 1957 г., Изд. АН СССР, 1958.
- А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., 3, 716, 1961.
- А. П. Шейнкер, А. С. Яров, А. Л. Аузэр, А. Д. Абкин, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963, стр. 208.
- И. Г. Соболева, Н. В. Макледова, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 94, 289, 1954.
- А. Д. Абкин, А. П. Шейнкер, Л. П. Межирова. Ж. физ. химии, 33, 2636, 1959; Л. П. Межирова, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., 3, 99, 1961.

8. С. Н. Bamford, E. F. T. White, Trans. Faraday Soc., 52, 716, 1956.
  9. Л. П. Межирова, З. Смагасевич, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., 5, 473, 1963.
  10. Л. П. Межирова, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Докл. АН СССР, 153, 1378, 1963; 158, 1159, 1964.
  11. А. И. Попова, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Докл. АН СССР, 157, 4192, 1964.
- 

## RADIATION POLYMERIZATION OF METHYL ACRYLATE IN TRIETHYLAMINE AND TETRAHYDROFURAN SOLUTION

*N. N. Rozovskaya, A. P. Sheinker, A. D. Abkin*

### S u m m a r y

The rate of the radiation polymerization ( $\gamma$ -rays) of methyl acrylate in triethylamine solution (25 — 116°) and in tetrahydrofuran (25 — 78°) decreases with decrease in temperature. Depending on the solvent species and the monomer concentration the overall activation energy is 1—2.5 kcal/mole. The molecular weight of the resultant polymer sharply falls in triethylamine at —78°. The polymerization rate at 25 and —78° in triethylamine solution is proportional to  $I^{0.9}$  and in tetrahydrofuran to  $I^{0.6}$ . Diphenylpicrylhydrazyl and benzoquinone inhibit the polymerization of methyl acrylate in triethylamine solution at —78°, whereas ethyl chloride has no inhibiting effect on the polymerization in triethylamine and tetrahydrofuran at —78°. It has been concluded that polymerization of methyl acrylate in solution and in particular in triethylamine is inhibited by the solvent molecules due to chain transfer.