

УДК 66.095.26:678.744

ВЛИЯНИЕ СТЕАРАТА МЕДИ НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В БЛОКЕ

М. Д. Гольдфейн, А. Д. Степухович, Е. И. Чепцов

В данной работе, в продолжение начатых исследований [1], нами изучено влияние добавок стеарата меди (СМ) на кинетику термической и инициированной перекисью бензоила (ПБ) полимеризации метилметакрилата (ММА) в блоке.

Экспериментальная часть

В опытах был использован MMA заводского изготовления, который после соответствующей обработки [2] имел следующие показатели: т. кип. 30°/20 мм, ρ_{20} 0,945 г/см³, n_d^{20} 1,4142.

Полимеризацию и измерение скорости начальной полимеризации (2—3% превращения) проводили в дилатометрах (диаметр капилляров \approx 0,5—0,6 мм, объем реакционных сосудов \approx 17—20 мл). Изучение полимеризации на более глубоких стадиях превращения (до 7%) проводили в ампулах. Приготовление растворов ПБ и СМ в MMA, заполнение ими дилатометров, освобождение мономера от кислорода и измерение скорости полимеризации описано в [4]. Элементарный анализ СМ показал, что последний соответствует практически химически чистому дистеарату меди.

Образцы полиметилметакрилата (ПММА) получали осаждением метанолом из растворов продуктов полимеризации в бензоле. Осажденный полимер сушили до постоянного веса. Средний молекулярный вес ПММА определяли вискозиметрическим методом и рассчитывали по формуле Марка — Хаувинка $[n] = KM^a$, где $[n]$ — характеристическая вязкость, M — средний молекулярный вес, K и a — константы, зависящие от природы растворителя и формы макромолекулы.

Время истечения бензола, используемого в качестве растворителя, в вискозиметре Уббелоде равно 150 сек. Концентрации растворов ПММА в бензоле составляли 0,3—0,6 г/дл. Измерение вязкости растворов проводили при 25°; константы K и a равны соответственно 0,468·10⁻⁴ и 0,77 [3].

Результаты и их обсуждение

Было изучено влияние добавок СМ на термическую и инициированную ПБ полимеризацию MMA в блоке при 45,4; 52,2 и 60,6°.

Кинетические кривые полимеризации MMA в присутствии СМ в изученной области, естественно, выражаются прямыми (рис. 1). Термическая (60,6°) полимеризация MMA резко ускоряется с введением уже небольшой добавки СМ ($1,59 \cdot 10^{-4}$ моль/л), причем увеличение скорости реакции продолжается вплоть до некоторой концентрации СМ ($\approx 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л), а затем скорость понижается, все еще оставаясь выше скорости полимеризации в отсутствие СМ (табл. 1). Действие СМ на термическую полимеризацию, по-видимому, аналогично действию стеарата железа или СМ на термополимеризацию стирола, состоящему в образовании активных стеаратных радикалов, на что указывает удлинение периодов индукции в присутствии дифенилпикрилгидразила [1].

С увеличением концентрации СМ величины средних молекулярных весов образцов ПММА проходят через максимум. Однако с дальнейшим увеличением концентрации СМ молекулярные веса понижаются более резко

чем скорость полимеризации, так что при концентрации СМ, равной $22,82 \cdot 10^{-4}$ моль/л, средний молекулярный вес ПММА оказывается меньше среднего молекулярного веса ПММА в случае термополимеризации (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость скорости полимеризации MMA (w), характеристической вязкости [η] и среднего молекулярного веса (\bar{M}) ПММА от концентрации СМ (60,6)

$[CM] \cdot 10^4$, моль/л	$w \cdot 10^5$, моль·л ⁻¹ ·сек ⁻¹	η	$\bar{M} \cdot 10^{-7}$	$[CM] \cdot 10^4$, моль/л	$w \cdot 10^5$, моль·л ⁻¹ ·сек ⁻¹	η	$\bar{M} \cdot 10^{-7}$
0	0,2885	11,7	1,023	3,97	2,3	—	—
0,794	1,1078	—	—	7,94	1,54	12,25	1,081
1,59	1,25	14,4	1,34	22,82	0,921	7,45	0,878
1,906	1,346	—	—				

При совместном действии ПБ и СМ на полимеризацию MMA наблюдается совершенно иная картина. С изменением концентраций СМ от 0 до $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л скорость полимеризации ($45,4^\circ$) практически не изменяется (табл. 2). Но измерение характеристической вязкости опытных образцов ПММА, полученных в этих условиях, показало, что

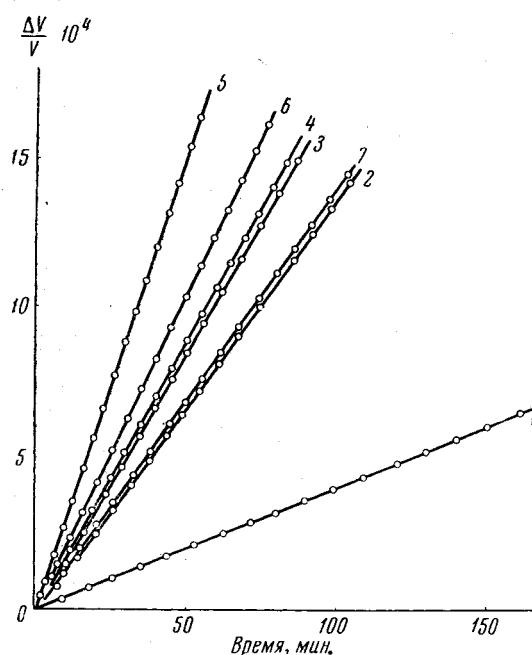


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые $\Delta V / V$ — время полимеризации MMA при $60,6^\circ$ и различных концентрациях СМ (моль/л):

1 — 0; 2 — $0,794 \cdot 10^{-4}$; 3 — $1,59 \cdot 10^{-4}$; 4 — $1,906 \cdot 10^{-4}$; 5 — $3,97 \cdot 10^{-4}$; 6 — $7,94 \cdot 10^{-4}$; 7 — $22,82 \cdot 10^{-4}$

Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости ПММА от концентрации СМ при $45,4^\circ$ и концентрации ПБ $1,65 \cdot 10^{-3}$ моль/л при глубине превращения:

1 — $\approx 2\%$; 2 — $\approx 7\%$

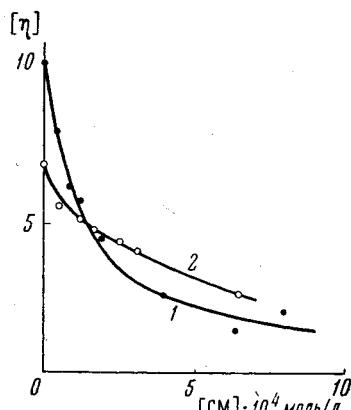


Рис. 2

средний молекулярный вес или коэффициент полимеризации уменьшается с увеличением концентрации введенного СМ (рис. 2).

При $52,2$ и $60,6^\circ$ наблюдается аналогичное действие системы ПБ — СМ на полимеризацию MMA (табл. 2).

Изучение влияния СМ на более глубокие стадии полимеризации MMA ($\approx 7\%$; $45,4^\circ$), инициированной ПБ ($1,65 \cdot 10^{-3}$ моль/л), показало (рис. 2), что характер зависимости среднего молекулярного веса ПММА остается таким же, что и при малых глубинах превращения.

Изложенные выше результаты показывают, что действие системы ПБ — СМ на полимеризацию MMA сопровождается реакцией передачи цепи. Сравнивая действие СМ на термическую и инициированную полимеризацию MMA, можно предположить, что именно взаимодействие компонентов системы ПБ — СМ приводит к реакции передачи полимерной цепи.

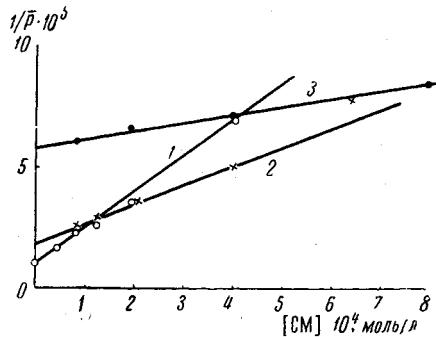


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $1/\bar{P}$ от концентрации СМ:

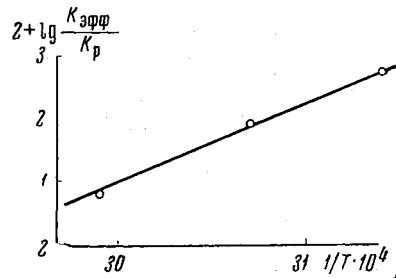
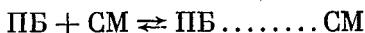


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $k_{\text{эфф}} / k_p$ от температуры полимеризации MMA в присутствии добавок СМ (инициатор — ПБ)

Пусть передача цепи происходит через промежуточный комплекс, который находится в равновесии с исходными веществами:



и характеризуется константой равновесия $K = [\text{ПБ} \dots \text{СМ}] / [\text{ПБ}] \times [\text{СМ}]$ (реакцией передачи цепи через инициатор можно пренебречь [4]). Кинетика реакции передачи цепи определяется скоростью реакции обра-

Таблица 2

Зависимость скорости полимеризации MMA, инициированной перекисью бензоила, от температуры и концентрации СМ ($[\text{ПБ}] = 1,65 \cdot 10^{-3}$, моль/л)

[СМ] · 10 ⁴ , моль/л	$w \cdot 10^5$, моль · л ⁻¹ · с ⁻¹			[СМ] · 10 ⁴ , моль/л	$w \cdot 10^5$, моль · л ⁻¹ · с ⁻¹		
	45,4°	52,2°	60,6°		45,4°	52,2°	60,6°
0	2,54	4,98	10	1,906	2,67	—	10
0,397	2,57	4,98	9,8	1,985	2,61	4,97	9,72
0,794	2,57	4,98	9,4	3,97	2,51	5,04	9,2
1,191	2,7	4,91	—	6,352	2,08	4,95	—
1,29	—	5,02	9,78	7,94	—	—	9,3

зовавшегося комплекса с полимерным радикалом (R^\cdot), в результате которой образуются молекула полимера и радикал (R_1^\cdot) от комплекса, способный в такой же мере, как и радикал R^\cdot , продолжать кинетическую цепь:



Тогда скорость реакции передачи цепи $w = k[R^\cdot][\text{ПБ} \dots \text{СМ}]$ формально можно представить как скорость тримолекулярной реакции, поскольку равновесная концентрация комплекса выражается через константу равновесия K и концентрации ПБ и СМ:

$$w = kK[\text{ПБ}][\text{СМ}][R^\cdot] = k_{\text{эфф}}[\text{ПБ}][\text{СМ}][R^\cdot]$$

Эффективная константа $k_{\text{эфф}} = kK$ и ее температурная зависимость определяется температурным коэффициентом константы скорости реакции пе-

передачи цепи и температурным коэффициентом константы равновесия, которые непосредственно связаны с энергией активации реакции передачи полимерной цепи и энергией образования (или диссоциации) комплекса. Результатом наложения этих величин может явиться отрицательная эффективная энергия активации.

Таким образом, средний коэффициент полимеризации с учетом передачи цепи через комплекс ПБ . . . СМ записывается

$$\bar{P} = \frac{k_p [M][R]}{k_0 [R]^2 + k_m [M][R] + k_{\text{эфф}} [\text{ПБ}][\text{СМ}][R]}, \quad (1)$$

где k_p , k_0 , k_m — константы скоростей реакций роста, обрыва и передачи цепи через мономер. Подставляя в уравнение (1) стационарную концентрацию радикалов $[R] = w_{\text{ин}}^{1/2} / k_0^{1/2}$ ($w_{\text{ин}}$ — скорость инициирования), получаем

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{k_0}{k_p} \cdot \frac{w_{\text{ин}}^{1/2}}{[M]} + \frac{k_m}{k_p} + \frac{k_{\text{эфф}} [\text{ПБ}][\text{СМ}]}{k_p [M]} = a + b [\text{СМ}] \quad (2)$$

Из графиков зависимости $\frac{1}{\bar{P}}$ от $[\text{СМ}]$ (рис. 3) находим:

$$a = \frac{k_0}{k_p} \frac{w_{\text{ин}}^{1/2}}{[M]} + \frac{k_m}{k_p},$$

$$b = \frac{k_{\text{эфф}} [\text{ПБ}]}{k_p [M]} \quad (4)$$

Из опытов для величины a ($60,6^\circ$) получается значение $5,7 \cdot 10^{-5}$. Из известных в литературе данных для k_m и k_p ($60,6^\circ$) [5, 6], получаем для k_m/k_p величину порядка 10^{-6} . При $45,4$ и $52,2^\circ$ отношение k_m/k_p еще меньше, и этой величиной при вычислении a можно пренебречь. Тогда для

$a = \frac{k_0}{k_p} \cdot \frac{w_{\text{ин}}^{1/2}}{[M]}$ получаются при различных температурах следующие зна-

чения: $0,95 \cdot 10^{-5}$ ($45,4^\circ$), $2 \cdot 10^{-5}$ ($52,2^\circ$) и $5,7 \cdot 10^{-5}$ ($60,6^\circ$). На основании этих значений получаем для скорости инициирования $w_{\text{ин}}$ полимеризации ММА перекисью бензоила в присутствии добавок СМ соответствующие значения: $5 \cdot 10^{-11}$; $2,67 \cdot 10^{-10}$ и $3,25 \cdot 10^{-9}$. Для инициированного действия ПБ в присутствии СМ можем записать $w_{\text{ин}} = 2k_{\text{расп}}[\text{ПБ}]f$, где $k_{\text{расп}} = 3 \cdot 10^{13} \exp\left(-\frac{29600}{RT}\right)$ [7]. Отсюда, эффективность инициирования

(f) при различных температурах равна: $0,82$ ($45,4^\circ$), $0,161$ ($52,2^\circ$) и $0,507$ ($60,6^\circ$), в то время как при действии одной ПБ f практически не зависит от температуры. Следовательно, эффективность инициирования в присутствии СМ существенно зависит от температуры полимеризации, и с понижением температуры частицы ПБ в большей степени вступают в реакцию образования комплекса, чем в реакцию инициирования. В связи с этим усиливается реакция передачи цепи.

Из полученных угловых коэффициентов кривых $\frac{1}{\bar{P}} = \varphi([\text{СМ}])$ (рис. 3)

находим эффективные константы передачи цепи $k_{\text{эфф}}/k_p$, равные при различной температуре $8,3 \cdot 10^2$ ($45,4^\circ$), $4,48 \cdot 10^2$ ($52,2^\circ$) и $1,81 \cdot 10^2$ ($60,6^\circ$). Из графика зависимости $\lg k_{\text{эфф}}/k_p - 1/T$ (рис. 4) получаем $E_{\text{эфф}} - E_p = -20,1 \text{ ккал/моль}$ и $A_{\text{эфф}}/A_p = 4 \cdot 10^{-6}$. Так как предэкспонент константы скорости реакции роста цепи $A_p = 6,6 \cdot 10^5$ и $E_p = 4,7 \text{ ккал/моль}$ [6], то предэкспонент эффективной константы скорости реакции передачи цепи и

эффективная энергия активации реакции передачи цепи равны соответственно $1,06 \cdot 10^{-5}$ и $-15,4$ ккал/моль. Для Аррениусовой зависимости $k_{\text{эфф}}$ имеем формулу

$$k_{\text{эфф}} = 1,06 \cdot 10^{-5} \exp(15400 / RT).$$

Из соотношения $k_{\text{эфф}} = kK$ получаем $E_{\text{эфф}} = E_{\text{пер}} - E_Q = -15,4$ ккал/моль, где $E_{\text{пер}}$ — энергия активации реакции передачи цепи через комплекс, а E_Q — теплота образования комплекса, равная по величине и противоположная по знаку его теплоте диссоциации.

Увеличение эффективности инициирования полимеризации перекисью бензоила с ростом температуры обусловлено увеличением степени диссоциации комплекса. Поэтому температурный коэффициент константы равновесия $d \ln K / dT$ можно, естественно, представить как температурный коэффициент эффективности инициирования $d \ln f / dT$. Тогда $d \ln K / dT = -d \ln f / dT = -E_Q / RT^2$. Подставляя в последнее соотношение найденные из опытов значения f , получаем для теплоты образования (или диссоциации) комплекса $E_Q = 23,4$ ккал/моль и для энергии активации реакции передачи цепи через комплекс $E_{\text{пер}} = 8$ ккал/моль. Те же результаты получаются, если будем вычислять E_Q и $E_{\text{пер}}$ на основании приближенного соотношения

$$\frac{d \ln K}{dT} \approx \frac{d \ln [\text{ПБ...СМ}]_r}{dT} = -\frac{d \ln [\text{ПБ}]_r}{dT} = -\frac{E_Q}{RT^2},$$

в котором $[\text{ПБ...СМ}]_r$ — равновесная концентрация комплекса, равная концентрации ПБ, вошедшему в комплекс в состоянии равновесия. Так, расчет для $45,4$ и $60,6^\circ$ дал $E_Q = 24$ ккал/моль.

Выводы

1. Экспериментально изучено влияние добавок стеарата меди на кинетику и механизм термической и инициированной перекисью бензоила полимеризации метилметакрилата в блоке при различных температурах.

2. Показано, что добавки стеарата меди ускоряют термополимеризацию метилметакрилата в блоке.

3. Показано, что с увеличением концентрации стеарата меди в системе перекись бензоила — стеарат меди скорость полимеризации не изменяется, а молекулярный вес полиметилметакрилата уменьшается. Тем самым показано, что действие стеарата меди на инициированную перекисью бензоила полимеризацию метилметакрилата приводит к реакции передачи цепи.

4. Предложен механизм влияния стеарата меди на полимеризацию, инициированную перекисью бензоила, состоящий в реакции передачи цепи через комплекс, образующийся между частицами перекиси бензоила и стеарата меди.

5. Вычислены энергия образования комплекса между перекисью бензоила и стеаратом меди и энергия активации реакции передачи цепи через этот комплекс.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
19 XII 1966

ЛИТЕРАТУРА

- А. Д. Степухович, М. Д. Гольдфейн, В. Г. Маринин, Высокомолек. соед., 8, 1185, 1966.
- А. Д. Степухович, В. А. Маланин, Э. А. Рафикова, Высокомолек. соед., 6, 695, 1964.
- В. Н. Цветков, К. З. Фаттахов, О. В. Каллистов, Ж. эксперимент. и теоретич. физики, 26, 351, 1954.
- К. Бемфорд, У. Барб, А. Джэнкинс, П. Оньюон. Кинетика радикальной полимеризации виниловых мономеров, Изд-во иностр. лит., 1961.

5. M. S. Matheson, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 497, 1949.
 6. X. C. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, 1959.
 7. C. E. H. Bawn, S. F. Mellish, Trans. Faraday Soc., **47**, 1216, 1951.
-

**EFFECT OF COPPER STEARATE ON KINETICS
AND MECHANISM OF METHYLMETHACRYLATE
POLYMERIZATION IN BLOCK**

M. D. Gol'dfein, A. D. Stepukhovich, E. I. Cheptsov

Summary

Effect of copper stearate on kinetics and mechanism of termal and initiated with benzoyl peroxide polymerization of methylmethacrylate in mass has been studied. Additives of stearate accelerate thermopolymerization and influence the molecular weight of the polymer and cause chain transfer at initiated polymerization. The proposed mechanism of the effect consists of reaction of the polymer radical with complex of benzoyl peroxide and copper stearate. The energy of complex formation and activation energy of chain transfer through the complex have been calculated.