

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

# СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1967

УДК 66.095.26:678.744

## ОБ ОТСТУПЛЕНИЯХ ОТ ЗАКОНА АРРЕНИУСА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Г. П. Гладышев, | Н. Ф. Хасанова |, В. А. Сечковская

В последние годы установлено [1—4], что температурная зависимость скорости радикальной полимеризации некоторых мономеров не подчиняется строго уравнению Аррениуса. Отступления от закона Аррениуса особенно заметны при низких температурах, близких к точкам плавления соответствующих мономеров. Было дано несколько объяснений наблюдаваемых аномалий. Одно из них, предложенное нами [5], состоит в том, что изменение энергии активации полимеризации в основном может быть связано с изменениями энергии активации обрыва цепи ( $E_0$ ) и кажущейся энергии активации процесса инициирования ( $E_{ин}$ ). Изменение  $E_0$  при полимеризации ряда мономеров связано с диффузионным контролем этого элементарного процесса в средах с низкой вязкостью. Изменение кажущейся величины  $E_{ин}$  с температурой может быть обусловлено как изменением константы распада инициатора ( $k_{расп}$ ) и эффективности инициирования ( $f$ ) с изменением вязкости среды, так и зависимостью поглощения света сенсибилизатором от температуры \*.

Интересно исследовать полимеризацию в таких системах, когда изменением  $E_{ин}$  можно пренебречь. В этом случае появляется возможность более точно связать изменение  $E_0$  с изменением вязкости среды. Этому условию удовлетворяют системы, содержащие такие сенсибилизаторы (инициаторы) как динитрил азоизомасляной кислоты, перекись бензоила и соответствующие мономеры, обрыв цепи при полимеризации которых протекает в диффузионной области.

В этой работе приводятся новые данные, полученные при изучении фото- и вещественной полимеризации метилметакрилата (ММА), которые подтверждают выдвинутые ранее положения об изменении энергии активации обрыва цепи вследствие диффузионного контроля этого элементарного процесса.

### Экспериментальная часть

Метилметакрилат (ММА) отмывали от ингибитора 5%-ным раствором щелочи, промывали дистilledированной водой, сушили хлористым кальцием и перегоняли в токе аргона; т. кип. 37—37,5°, 70 мм.

Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК), используемый в качестве сенсибилизатора, очищали многократной перекристаллизацией промышленного продукта из ацетона; т. пл. 103,5—104°.

Перекись бензила (ПБ) очищали перекристаллизацией из метилового спирта и сушили в вакууме; т. пл. 103—103,5°.

Диметакрилаттриэтиленгликоля (ТГМ-3) в толуольном растворе пропускали через колонку с окисью алюминия. Толуол отгоняли в вакууме при 30—40°.

\* Большие отступления от закона Аррениуса при полимеризации в присутствии диацетила, наблюдавшиеся ранее [5, 6], в основном связаны со значительным изменением коэффициента поглощения света системой с изменением температуры.

Фотополимеризацию проводили под действием УФ-света с  $\lambda = 365 \text{ м}\mu$ . Скорость полимеризации измеряли дилатометрическим методом. Общая схема установки и методика измерений описаны ранее [7].

При расчете скорости полимеризации ( $v$ ) вводили соответствующие поправки на изменение плотности системы при изменении температуры. Зависимость  $\lg v$  от  $1/T$  построена с использованием значений, отнесенных к постоянной скорости инициирования и концентрации мономера.

## Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены кинетические кривые фотополимеризации MMA, сенсибилизированной 0,05% ДАК, а на рис. 2 — аррениусова зависимость  $\lg v$  от  $1/T$ , построенная по начальным скоростям реакции.

Из рис. 1 следует, что энергия активации полимеризации в интервале от +40 до  $-23^\circ$  меняется от 4,9 до 4,2 ккал/моль. Энергия активации для фотополимеризации MMA без сенсибилизатора в интервале от 0 до  $-25^\circ$  имеет порядок 4,0 ккал/моль, что удовлетворительно согласуется с данными Багдасаряна [8].

Поскольку коэффициент поглощения света растворов таких инициаторов как ПБ [7] и ДАК с температурой существенно не меняется, наблюдаемое уменьшение эффективной энергии активации можно связать только с изменением энергии активации элементарных реакций.

В свете новых данных [3, 9, 10] нет оснований полагать, что энергия активации роста ( $E_p$ ) цепи меняется в изученном интервале температур на величину большую, чем 0,1 ккал/моль. То же самое следует сказать и о реакции инициирования. Возможные отступления от закона Аррениуса, обусловленные изменением  $k_{\text{расп}}$  и эффективности инициирования вследствие увеличения вязкости среды с температурой, как показали количественные измерения [10, 11], в интервале температур приблизительно  $50^\circ$  находятся также в пределах 0,1 ккал/моль. Таким образом, изменением  $E_p$  и  $E_{\text{ин}}$  с температурой можно пренебречь. Отсюда можно принять, что изменение кажущейся энергии активации в рассматриваемом случае связано с изменением  $E_0$  вследствие протекания процесса обрыва цепи в диффузионной области [12].

Из рис. 2 следует, что  $E_0$  в принятом интервале температур меняется на 1,4 ккал/моль. Последнее находится в хорошем согласии с измерениями Хагеса и Норта, из которых следует, что  $E_0$  меняется на величину порядка 1,3 ккал/моль [9].

Сделанные выводы и полученные результаты согласуются с измерениями вязкости чистого мономера и растворов полимеров, полученных при соответствующих температурах. Можно допустить, что значение  $E_0$  по абсолютной величине близко к  $E_\eta$ . Более точная оценка может быть дана, если учесть, что коэффициент диффузии пропорционален не  $1/\eta$ , а  $T/\eta$  [13, 14]. Однако, поскольку из данных по исследованию общей кинетики можно оценить только величину изменения  $E_0$  ( $\Delta E_0$ ), внесение соответствующих поправок не меняет значения  $\Delta E_0$ . То же самое следует сказать и о введении других поправок, которые не зависят от температуры

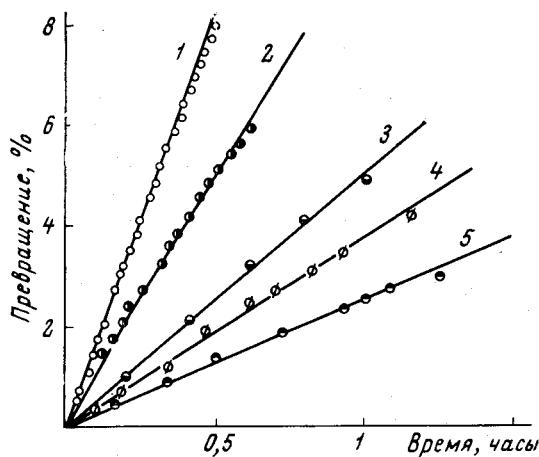


Рис. 1. Кинетика фотополимеризации MMA в присутствии 0,05% ДАК:

1 — 40; 2 — 20; 3 — 0; 4 — -10; 5 — -23°

и, следовательно, являются постоянными составляющими энергии активации. Таким образом, можно принять, что  $\Delta E_0 \sim -\Delta E_\eta$ .

На рис. 3 и в таблице приведены результаты определения вязкости мономера и растворов полимеров различных концентраций, синтезированных в соответствующих условиях. Энергию активации вязкого течения

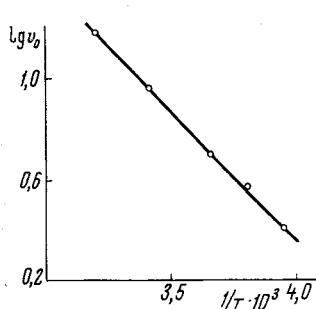


Рис. 2

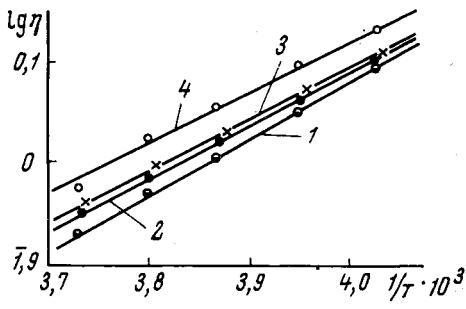


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость  $\lg v_0$  (% / час) от  $1/T$  при фотополимеризации ММА

Рис. 3. Зависимость  $\lg \eta$  от  $1/T$  для растворов полиметилметакрилата в мономере, синтезированного при  $15^\circ$

Концентрация ( $\varepsilon/100 \text{ мл}$ ): 1 — 0,008; 2 — 0,015; 3 — 0,029; 4 — 0,058

растворов полимеров определяли в области температур в каждом отдельном случае соответствующей температуры, при которой был синтезирован полимер.

Из данных таблицы следует, что величина  $E_\eta$  уменьшается при переходе от положительных температур ( $60^\circ$ ) к отрицательным ( $-20^\circ$ ) на величину порядка  $0,6-0,7 \text{ ккал/моль}$ . Таким образом, полученное значение  $\Delta E_\eta$  имеет тот же порядок, что и изменение кажущейся энергии активации процесса полимеризации. Если учесть, что скорость полимеризации

#### Зависимость энергии активации вязкого течения и молекулярных весов полимеров от температуры

| Темпера-<br>тура по-<br>лимериза-<br>ции, $^\circ\text{C}$ | Энергия активации вяз-<br>кого течения, $\text{kкал/моль}$ |          | Мол. вес.<br>$\cdot 10^{-3}$ | Темпера-<br>тура поли-<br>меризаци-<br>и, $^\circ\text{C}$ | Энергия активации вяз-<br>кого течения, $\text{kкал/моль}$ |          | Мол. вес.<br>$\cdot 10^{-3}$ |
|--|--|----------|------------------------------|--|--|----------|------------------------------|
|  | 0,01%-ных<br>растворов по-<br>лимеров                      | мономера |                              |  | 0,01%-ных<br>растворов по-<br>лимеров                      | мономера |                              |
| -22,0  | -2,63  | -2,45    | 1002(-18°)                   | +30,0  | -2,29  | -2,29    | 2455                         |
| -15,0  | -2,50  | -2,40    | 1175                         | +40,0  | -2,17  | -2,17    | 2547                         |
| -1,0   | -2,36  | -2,36    | 1832                         | +60,0  | -1,95  | -2,06    |                              |

определяется фактически при конверсиях, заметно отличающихся от нуля, т. е. в условиях, когда в системе присутствует довольно значительное количество полимера ( $E_\eta$  определяется концентрацией полимера \*), а энергия активации оценивается с точностью не большей, чем  $\pm 0,1 \text{ ккал/моль}$ , то можно считать, что согласие между теорией и экспериментом вполне удовлетворительное.

Более наглядным примером изменения энергии активации полимеризации за счет изменения  $E_0$  служит инициированная полимеризация ММА в присутствии веществ, приводящих к заметному увеличению вязкости системы.

На рис. 4 приведена зависимость  $\lg v + c$  от  $1/T$  для полимеризации MMA в присутствии ТГМ-3. Как видно из рисунка, с повышением кон-

\* Для 2%-ного раствора полимера,  $\Delta E_\eta \approx 1 \text{ ккал/моль}$ .

центрации ТГМ-3 отклонения от закона Аррениуса в области низких температур увеличиваются. Это явление обусловлено резким ростом вязкости реакционной массы по мере увеличения концентрации олигомера. Рост вязкости системы приводит к уменьшению эффективности инициирования.

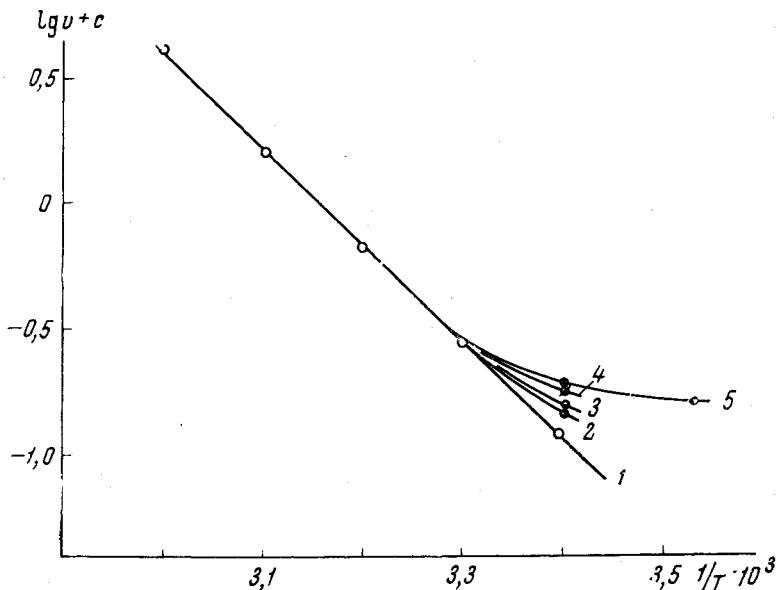


Рис. 4. Зависимость  $\lg v + c$  от  $1/T$  для полимеризации ММА в присутствии ТГМ-3, инициированной ПБ (0,05%):

1 — без олигомера; 2 — 0,2% ТГМ-3; 3 — 0,5% ТГМ-3; 4 — 1,0% ТГМ-3; 5 — 2,0% ТГМ-3

ния, что должно было бы привести к увеличению энергии активации полимеризации с понижением температуры.

Однако влияние вязкости на  $E_0$  ( $E_D$ ) преобладает, что и приводит к понижению энергии активации полимеризации в области низких температур.

### Выводы

1. Изучена полимеризация метилметакрилата при химическом- и фотоницировании в интервале температур от 60 до 25°.

2. Уменьшение энергии активации полимеризации с понижением температуры в изученных случаях связано с изменением энергии активации обрыва цепи вследствие протекания этого элементарного процесса в диффузионной области.

Институт химических наук  
АН КазССР

Поступила в редакцию  
3 V 1966

### ЛИТЕРАТУРА

- Н. С. Семенов, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7—8, 126.
- А. М. Норт, Высокомолек. соед., 3, 1874, 1961.
- Г. П. Гладышев, С. Р. Рафикова, Высокомолек. соед., 5, 700, 1963.
- О. П. Плечева, В книге Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, изд. «Высшая школа», 1962, стр. 50.
- Г. П. Гладышев, Докл. АН СССР, 163, 1191, 1965.
- Г. П. Гладышев, Н. Ф. Хасanova, Докл. АН СССР, 163, 1423, 1965.
- Н. Ф. Хасanova, А. И. Скаун, Г. П. Гладышев, Изв. АН КазССР, 1965, № 4, 64.
- Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 21, 25, 1947.
- J. Hughes, A. M. North, Trans. Faraday Soc., 60, 960, 1964.

10. С. Р. Рафиков, Г. П. Гладышев, International symposium on macromolecular chemistry, Prague, 1965, Preprint, p. 299.
  11. П. Е. Мессерле, С. Р. Рафиков, Г. П. Гладышев, Докл. АН СССР, 166, 158, 1966.
  12. S. W. Benson, A. M. North, J. Amer. Chem. Soc., 84, 935, 1962.
  13. Т. А. Бережных-Фельдеш, Ф. Тюдёш, Высокомолек. соед., 6, 1523, 1530, 1964.
  14. Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков, Успехи химии, 35, 917, 1966.
- 

## TO DEVIATIONS FROM ARREHNIUS LAW OF METHYLMETHACRYLATE POLYMERIZATION

*G. P. Gladyshev, | N. F. Khasanova |, V. A. Sechkovskaya*

### Summary

The new results on photo and photosensitized methylmethacrylate polymerization confirm the earlier proposed idea of change of activation energy of chain termination due to diffusion control of this reaction which is in accord with viscosity change of the pure monomer and the polymer solutions at corresponding monomers.