

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ИНИЦИATORA НА КИНЕТИКУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬДИМЕТАКРИЛАТА

*C. M. Киреева, Ю. М. Сивергин, А. А. Берлин,
Е. И. Попов*

Рядом авторов [1, 2] была изучена полимеризация этиленгликольдиметакрилата (МЭ) в присутствии перекиси бензоила в изотермических условиях. Цель данной работы — дальнейшее исследование кинетики полимеризации МЭ в адиабатических условиях в присутствии различных инициаторов.

Экспериментальная часть

МЭ был синтезирован и очищен по методикам, описанным в работе [3]. Полимеризацию проводили на установке для адиабатической полимеризации конструкции ИХФ АН СССР, описанной ранее [4]. Кинетику полимеризации МЭ в присутствии различных инициаторов исследовали при концентрациях инициатора, приведенных в табл. 1. Кроме того, в табл. 1 указаны кинетические параметры распада инициаторов и приведены начальные температуры полимеризации. Перед началом адиабатической полимеризации реакционную смесь вакуумировали в течение 30 мин.

Результаты и их обсуждение

Обработку полученных термокинетических кривых проводили по расчетным формулам, приведенным в работе [5], на ЭВМ «Мир». Вычисленные значения максимальной степени превращения Γ и эффективной энергии активации E_{eff} приведены в табл. 1. Из полученных результатов видно, что природа перекисного инициатора не оказывает существенного влияния на степень превращения, которая находится в пределах 44—57% в то время, как при изотермической полимеризации она составляет 30—35% [1, 2]. Однако можно отметить, что при использовании перекисей ацилов и алкилов степень превращения несколько выше, чем в случае применения гидроперекисей.

Значения эффективной энергии активации изменяются от 17,2 ккал/моль (гидроперекись третичного бутила) до 32,8 ккал/моль (дициклогексилпероксидикарбонат), причем следует обратить внимание на то, что разность $E_{\text{eff}} - \frac{1}{2}E_{\text{и}} = E_{\text{p}} - \frac{1}{2}E_{\text{o}}$, где $E_{\text{и}}$ — энергия активации инициирования, E_{p} — энергия активации реакции роста, E_{o} — энергия активации реакции обрыва в случае применения инициаторов типа перекиси бензоила довольно значительна; она составляет ~ 15 ккал/моль, в то время как для метакриловых производных эта разность обычно не превышает 3—10 ккал/моль [6, 7]. Было сделано предположение о неприменимости в этом случае для расчета скорости полимеризации выражения

$$\frac{dT/dt}{[M]} = \frac{k_p}{k_o^{1/2}} \cdot K_i^{1/2} (I)^{1/2}, \quad (1)$$

где $[M]$, $[I]$ — концентрация мономера и инициатора соответственно, k_p , k_i , k_o — константа скорости реакции роста, инициирования и обрыва соответственно, вследствие дополнительного инициирования (например термического). С целью проверки этого предположения был проведен опыт по полимеризации МЭ в отсутствие инициатора (табл. 1). Из полученных данных видно, что полимеризация МЭ начинается при 78° , тогда как термическая полимеризация мономеров метакрилового ряда начинается при более высоких температурах ($> 100^\circ$) [8]. Таким образом, значительная разница $E_p - \frac{1}{2}E_i$ может быть связана с наличием комплексного инициирования, включающего инициирование за счет «собствен-

Таблица 1

Влияние типа инициатора на некоторые параметры полимеризации МЭ

Инициатор	Концентрация, моль/л	Начальная температура, °С	Г, %	$E_{\text{эф}}$, ккал/моль*	$E_{\text{эф}} - \frac{1}{2} E_{\text{и}}$	Предэкспонента и энергия активации распада инициатора		
						E , ккал/моль	k , сек ⁻¹	литература
Перекись бензоила	0,00515	51,0	56,3	29,8	15,3	29,1	$5,2 \cdot 10^{13}$	[12]
Дициклогексилпероксидикарбонат	0,00515	43,8	58,1	32,8	13,3	29,7	$1,1 \cdot 10^{16}$	[13]
Перекись лаурила	0,00539	50,7	53,6	29,9	15,5	28,9	$1,5 \cdot 10^{14}$	[14]
Динитрил азоизомасляной кислоты	0,0515	49,4	69,7	27,9	12,6	30,7	$1,9 \cdot 10^{15}$	[14]
Трет.бутилпербензоат	0,0117	52,6	56,1	30,6	13,3	34,7	$8,1 \cdot 10^{18}$	[12]
Перекись циклогексанона	0,00309	51,0	56,6	22,0	5,6	32,9	$4,3 \cdot 10^{15}$	**
Перекись циклогексила	0,00515	51,0	56,6	21,4	--	--	--	[15]
Гидроперекись кумола	0,0181	52,0	55,1	19,9	4,7	30,3	$4,3 \cdot 10^{15}$	[15]
Перекись метилэтилкетона	0,00832	51,0	48,4	19,3	5,0	28,5	$6,4 \cdot 10^{11}$	[14]
Гидроперекись трет.бутила	0,0197	51,8	43,7	17,2	4,5	25,5	$1,1 \cdot 10^{11}$	[12]
Перекись дикиумала	0,00515	70,6	50,1	23,7	3,4	40,7	$4,6 \cdot 10^{21}$	--
Гидроперекись 1,1-дифенилэтана	0,00515	79,0	47,6	20,6	--	--	--	--
Трет.бутилдицерфталат	0,00515	67,8	45,5	25,4	--	--	--	--
Гидроперекись кумола + ускоритель V_2O_5 (0,23%)	0,0098	30,6	49,8	15,4	--	--	--	--
Ускоритель V_2O_5 *** (0,5%)	--	57,2	46,6	17,6	--	--	--	--
В отсутствие инициатора	--	78,6	44,6	22,6	--	--	--	--

* Средняя квадратичная ошибка ΔE составляет $\pm 0,3-0,4$ ккал/моль.

** Вычислена, исходя из значений периодов полураспада [15].

*** Раствор в трикрезилфосфате.

ной» мономерной перекиси, образующейся в исходном мономере в присутствии кислорода * воздуха. Подобный факт наблюдался рядом авторов [9-11], причем, присутствие перекисных соединений в метакриловых мономерах было обнаружено химическими методами и с помощью поляографии [9, 10]. Авторы [11] показали, что с увеличением температуры и концентрации вводимой перекиси увеличивается скорость образования собственной мономерной перекиси. Полярографические опыты, проведенные с МЭ **, подтверждают присутствие перекисных группировок в исходном мономере. Следует отметить, что на образование собственной перекиси значительное влияние оказывает природа инициатора.

* В наших условиях, т. е. в условиях ограниченного доступа кислорода воздуха, ингибирующее влияние кислорода не проявлялось.

** Авторы выражают признательность Л. А. Миркинд и В. С. Спорыхиной за помощь в экспериментальной работе по снятию поляграмм МЭ.

Все использованные нами инициаторы можно условно разбить на 3 группы: а) диациальные перекиси и эфиры гидроперекисей ацилов (перэфиры); б) диалкильные перекиси, перекиси кетонов и гидроперекиси; в) перекиси либо с высокой энергией активации инициирования, либо с низкой величиной предэкспоненциального множителя.

Из данных, приведенных в табл. 1, можно отметить, что в случае введения перекисей диацилов и перэфириров вклад мономерной перекиси в общее значение энергии активации более значителен (т. е. в реакции инициирования кроме вводимой перекиси участвует и собственная мономерная перекись), чем в случае введения перекисей кетонов и гидроперекисей. При полимеризации МЭ в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты, вероятно, также образуются собственные мономерные перекиси.

Для того, чтобы исключить влияние дополнительного инициирования за счет собственной перекиси была изучена зависимость скорости полимеризации МЭ от концентрации инициатора на примере полимеризации МЭ в присутствии перекисей бензоила, лаурила и циклогексанона. Выражение для скорости полимеризации в этом случае имеет вид

$$\frac{dT/dt}{[M]} = \frac{k_p}{k_o^{1/2}} (k_i [I] + k_{iA} [A])^{1/2}, \quad (2)$$

где $[A]$ — концентрация собственной перекиси. Эффективную энергию активации в этом случае $E'_{\text{эфф}}$ вычисляли следующим образом: из зависимости

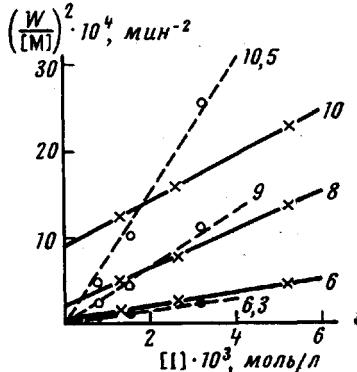
Таблица 2

Константы полимеризации этиленгликольдиметакрилата в присутствии перекисных инициаторов
($51,0 \pm 0,1^\circ$)

Инициатор	Концентрация, моль/л	$E_{\text{эфф}}$, ккал/моль	$E'_{\text{эфф}}$, ккал/моль	$\frac{E'_{\text{эфф}} - 1/4}{E_i - E_p - 1/4 E_o}$, ккал/моль
Перекись бензоила	0,00515	29,8	22,9	8,4
	0,00257	29,1		
	0,00128	28,5		
Перекись лаурила	0,00672	29,8	18,4	4,0
	0,00538	29,9		
	0,00269	27,0		
Перекись циклогексанона	0,00309	22,0	21,4	4,9
	0,00154	21,7		
	0,00077	21,2		

сти квадрата приведенной скорости полимеризации от концентрации инициатора (рисунок) были определены значения квадратов эффективных констант скоростей полимеризации $(k_{\text{эфф}}')^2 = \frac{k_p^2 k_i}{k_o}$ при различных глубинах превращения, а затем из графика в координатах $(k_{\text{эфф}}')^2 - 1/T$ были вычислены величины $E'_{\text{эфф}}$ (табл. 2).

Из полученных данных видно, что разность между $E_{\text{эфф}}$ и $E'_{\text{эфф}}$ составляет ~ 7 ккал/моль для перекиси бензоила и, вероятно, обусловлена вкла-



Зависимость квадрата приведенной скорости полимеризации от начальной концентрации инициатора (сплошные линии — перекись бензоила, штриховые — перекись циклогексанона). Цифры указывают значения глубин превращения, %

дом за счет дополнительного инициирования мономерной перекисью. Следует отметить, что разность $E_{\text{о,ф}}' - \frac{1}{2}E_{\text{и}} = E_{\text{р}} - \frac{1}{2}E_{\text{o}}$ в диапазоне температур 60—100° (концентрация инициатора в указанном диапазоне в среднем изменяется не более, чем на 4%) при полимеризации МЭ в адиабатических условиях лежит в пределах ~ 4 — $8,5$ ккал/моль (табл. 2), что близко к литературным значениям для метакриловых производных.

Выводы

1. Исследована кинетика полимеризации этиленгликольдиметакрилата в адиабатических условиях в присутствии различных инициаторов.
2. Показано, что при инициировании мономеров типа этиленгликольдиметакрилата диацильными перекисями и перэфирами при расчете кинетических констант нельзя использовать выражение (1), т. е. необходимо принимать во внимание инициирование за счет мономерных перекисей.
3. Показано, что в случае использования инициаторов типа перекисей кетонов и гидроперекисей инициированием за счет собственной мономерной перекиси можно пренебречь.

Институт химической физики АН СССР
Всесоюзный научно-исследовательский институт
стеклопластиков и стеклянного волокна

Поступила в редакцию
22 IX 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, изд-во «Наука», 1967.
2. C. A so, J. Polymer Sci., 39, 475, 1959.
3. Ю. М. Сивергин, Н. Б. Миренская, В. Т. Шашкова, Т. Я. Кефели, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969, т. 3, стр. 215.
4. Ю. М. Сивергин, А. А. Берлин, Пласт. массы, 1967, № 9, 62.
5. Ю. М. Сивергин, Г. И. Лихтенштейн, А. А. Берлин, Кинетика и катализ, 8, 32, 1967.
6. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, 1966, стр. 146.
7. А. А. Берлин, А. Г. Кондратьева, Э. С. Панкова, Н. Г. Матвеева, Э. С. Мамедова, Высокомолек. соед., А11, 276, 1969.
8. C. Willing, E. R. Briggs, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1141, 1946.
9. C. Barnes, R. Elofson, G. Jones, J. Amer. Chem. Soc., 72, 210, 1950.
10. M. Богданецкий, И. Экснер, Collect. Czechoslov. Chem. Communic., 20, 917, 1955.
11. К. С. Минскер, А. С. Шевляков, Г. А. Разуваев, Ж. органич. химии, 26, 1082, 1956.
12. J. Vandegaer, D. Douglas, J. Appl. Polymer Sci., 11, 1079, 1967.
13. Н. М. Козырева, Р. И. Грамматики, О. Я. Федотова, Т. С. Колесников, Высокомолек. соед., Б10, 132, 1968.
14. A. Tobolsky, B. Bausch, J. Polymer Sci., 9, 471, 1953.
15. J. Gywinski, Reinf. Plastics, 4, № 5, 14, 1960.

УДК 678.84:661.729

СТРУКТУРИРОВАНИЕ СИЛОКСАНОВОГО КАУЧУКА ПЕРЕКИСЯМИ ДИ-ТРЕТ.БУТИЛА И ОКСИМЕТИЛ-ТРЕТ.БУТИЛА

*А. И. Шрейберт, Н. У. Быкадоров, Р. А. Рубанова,
Н. Д. Добряков*

Основным недостатком перекиси ди-трет.бутила является ее высокая летучесть. Этот недостаток пытались устранить применением молекулярных сит [1]. На наш взгляд, одним из направлений ликвидации указанного недостатка является модификация молекулы перекиси различными функциональными группами.