

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1973

УДК 541.64:547 (39+582)

БЛОК-ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ИНИЦИРОВАННАЯ АКТИВИРОВАННЫМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ

Й. Павлинец, М. Лазар

Исследована полимеризация метилметакрилата до высоких конверсий при 10—45°, инициированная системами гидроперекись — органокомплекс SO_2 . Использовали комплекс SO_2 с циклогексаноном и ацетоном. Показано, что использованные инициирующие системы обеспечивают высокую скорость полимеризации при комнатной температуре с энергией активации 6—8 ккал/моль.

Ускорение полимеризации при глубоких степенях конверсии выражено для исследованных систем относительно слабо благодаря низкой (порядка 3 ккал/моль) энергии активации инициирования.

Известно, что при разложении гидроперекисей (ГП) под действием SO_2 образуются свободные радикалы, если реакция протекает в спиртах, кетонах и других нуклеофильных растворителях [1]. Недавно методом ЭПР было показано, что в метанольном растворе гидроперекиси трет.бутила (ГПТБ) после добавки SO_2 образуются радикалы типа HOSO_2^\cdot , трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OSO}_2^\cdot$, или в присутствии небольших концентраций мономера (M) радикалы типа $\text{HOSO}_2\text{M}^\cdot$ и трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OSO}_2\text{M}^\cdot$ [2].

При высоких концентрациях мономера подобные системы действуют как эффективные инициаторы радикальной полимеризации при температурах, значительно ниже комнатной. Однако до сих пор механизм такой полимеризации почти не исследован.

В работе [3] была изучена сополимеризация метилметакрилата (ММА) с SO_2 . Гомополимеризация MMA с каталитическими концентрациями SO_2 изучена в [4]. Полимеризация MMA в SO_2 при γ -облучении исследована в [5].

В данной работе изучена полимеризация MMA, инициированная гидроперекисью кумила (ГПК) и ГПТБ, в присутствии аддуктов SO_2 с циклогексаноном (ЦГ).

Экспериментальная часть

MMA очищали по общепринятой методике, а затем, после полимеризации до 5%-ной конверсии, перегоняли в атмосфере азота. SO_2 получали реакцией меди с серной кислотой при повышенной температуре. После сушки над безводным CaCl_2 двуокись серы конденсировали и вводили в реакцию с ЦГ для приготовления комплекса.

ГПК использовали в виде 47%-ного раствора в бутаноле [6]. ГПТБ очищали, переводя ее в натриевую соль для отделения от перекиси трет.бутила. Натриевую соль разлагали и ГПТБ сушили над Na_2SO_4 . Все остальные реагенты были качества ч.д.а.

Полимеризацию проводили в изотермических условиях ($\pm 0,1^\circ$) в запаянных ампулах в атмосфере азота, а также в пробирках (диаметром 16 мм, 10 мл мономера), термически изолированных блоком пенистого полистирола. В полимеризующемся мономере измеряли изменения температуры с точностью $\pm 0,5^\circ$.

Реакционную смесь готовили, смешивая мономер, комплекс и ГП непосредственно перед началом полимеризации так, чтобы отношение ГП : SO_2 было равно 1 : 1 (тщательно очищенный MMA в смеси с органокомплексом SO_2 достаточно устойчив к полимеризации в атмосфере азота).

Конверсию определяли гравиметрически после осаждения полимера *n*-гептаном, при полимеризации в открытых пробирках конверсию мономера определяли по выделяющемуся теплу.

Обсуждение результатов

Полимеризация MMA в блоке в изотермических условиях исследована при 10, 25 и 45°. Из рис. 1 видно, что несмотря на низкие температуры, скорости полимеризации высоки. Суммарная энергия активации полиме-

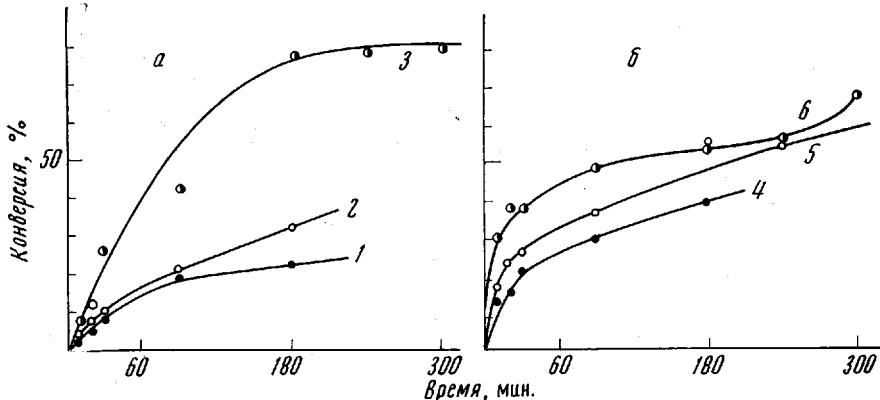


Рис. 1. Полимеризация MMA, инициированная 0,1 (а) и 0,5% ГПК (б) в присутствии комплекса $\text{SO}_2\text{-ЦГ}$ при 10 (1, 4); 25 (2, 5) и 45° (3, 6)

ризации равна 6–8 ккал/моль. Порядок реакции полимеризации по инициатору для 45, 25 и 10° составляет 0,75–1. Если принять, что энергии активации роста E_p и обрыва цепей E_b MMA не отличаются от приведенных в работе [7], то для энергии активации инициирования E_i получим величину около 3 ккал/моль.

По-видимому, низкое значение E_i является одной из причин не слишком высокого автоускорения полимеризации при высоких конверсиях.

До 40%-ной конверсии процесс полимеризации удовлетворяет уравнению второго порядка по концентрации мономера. Это, по всей вероятности, связано с участием мономера на стадии инициирования. Найденный для полимеризации в метанольных растворах аналогичных систем порядок 1,5 [4] обусловлен, видимо, тем, что метанол, как нуклеофильный реагент, нельзя считать инертным растворителем мономера при используемой инициирующей системе.

Рис. 2. Изменения температуры при полимеризации MMA в теплоизолированных ампулах в присутствии комплекса $\text{SO}_2\text{-ЦГ}$ при $[\text{ГПТБ}] = 0,05$ (1), 0,1 (2), 0,25 (3), 0,5 (4) и 1% (5). Начальная температура образцов 20°

Низкая величина E_i является причиной того, что даже в теплоизолированных ампулах не происходит сильного перегрева образцов (рис. 2). Так, максимальная температура, достигаемая при автоускорении полимеризации, составляла 90°. В результате такого «спокойного» протекания реакции полученные блоки полимеров не содержали практически никаких дефектов.

При сравнении кинетических кривых для различных концентраций инициатора видно, что только в определенном диапазоне концентраций весь мономер превращается в полимер (рис. 3). При слишком высоких концентрациях инициатора (выше 0,5%) полимеризация останавливается при конверсии меньше 100%. Такое поведение системы можно отнести за счет индуцированного разложения ГП, а также участия в реакции обрыва первичных радикалов. Аналогичное явление наблюдали при эмульсионной полимеризации при больших концентрациях ГПК и SO_2 [8].

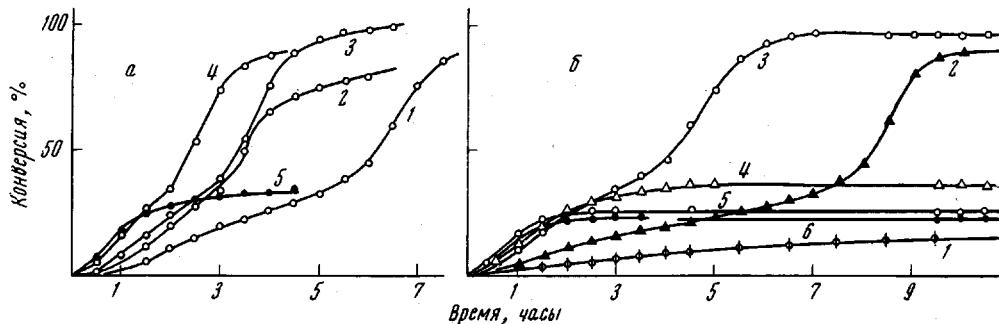


Рис. 3. Кинетические кривые для неизотермической полимеризации ММА, инициированной комплексом SO_2 с ГПК (а) и ГПТБ (б); [ГП] = 0,05 (1), 0,10 (2), 0,25 (3), 0,5 (4), 1,0 (5), 3,0% (6). Исходная температура 22°

Кроме комплексов $\text{SO}_2\text{-ЦГ}$, нами были изучены и комплексы SO_2 с этианолом, *n*-пропанолом, изопропанолом, бутанолом, соответствующими алкоголятами натрия, ацетоном и т. п. В комплексе с SO_2 все эти вещества позволяли эффективно инициировать полимеризацию гидроперекисями.

Что касается инициирования двуокисью серы полимеризации ММА, то, видимо, эфир (ММА) действует как слабый нуклеофильный реагент и способствует разложению ГП.

Мы полагаем, что комплекс SO_2 с нуклеофильными реагентами представляет интерес как компонент инициатора, позволяющего подавить или избежать гель-эффекта. Важную роль при этом будет играть выбор ГП и нуклеофильного компонента, так как устойчивость комплексов SO_2 зависит от природы последнего [9].

Чиститут полимеров
Словакской АН

Поступила в редакцию
26 X 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Mazzolini, L. Patron, Symposium on Macromolecular Chemistry, Budapest, 1969.
2. B. D. Flockhart, K. J. Ivin, R. C. Pink, B. D. Sharma, Symposium on Macromolecular Chemistry, Boston, 1971.
3. J. J. Kearney, V. Stannett, H. G. Clark, J. Polymer Sci., C16, 3441, 1968.
4. P. Ghosh, K. F. O'Driscoll, J. Macromolec. Sci., A1, 1393, 1967; P. Ghosh, F. W. Billmeyer, Jr., Advances Chem., 91, 75, 1969.
5. J. J. Kearney, H. G. Clark, V. Stannett, D. Campbell, J. Polymer Sci., 9, A-1, 1197, 1971.
6. H. Hock, S. Lang, Ber., 77, 257, 1944.
7. Polymer Handbook, Ed. J. Brandrup, E. H. Immergut, N. Y., 1966.
8. Б. Е. Кущенок, М. Н. Кулакова, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 125, 1073, 1959.
9. H. Dunken, H. Winde, Z. phys. Chem., 58, 246, 1968.