

**ГЕТЕРОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
В ОСАДИТЕЛЯХ В ПРИСУТСТВИИ ДИФЕНИЛАМИНА**

В. А. Попов, Г. И. Гладышев

Обычные кинетические методы, используемые для оценки ингибирующей активности различных соединений, оказываются не применимыми для крайне малоэффективных ингибиторов, константа взаимодействия которых с радикалами k_2 не превышает 0,1 л/моль·сек [1–3]. Ранее в работах [4, 5] на примере полимеризации метилметакрилата (ММА) и акрилонитрила в массе была показана возможность прямого определения констант ингибирования малореакционноспособными соединениями в условиях, когда квадратичный обрыв затруднен вследствие возрастания вязкости системы либо окклюдирования макрорадикалов при выделении твердой полимерной фазы.

Представлялось интересным исследовать полимеризацию винильных мономеров в осадителях в присутствии слабых ингибиторов и выявить возможность применения прямого метода определения k_2 при гетерофазной полимеризации. В настоящей работе изучена полимеризация MMA в различных осадителях в присутствии дифениламина (ДФА).

Экспериментальная часть

MMA многократно промывали 5–10%-ным раствором NaOH, затем водой, сушили хлористым кальцием и перегоняли под вакуумом; т. кип. 61° / 200 мм, n_D^{20} 1,4316. В качестве осадителей использовали н-декан, метанол и смесь метанол — вода в объемном соотношении 2 : 1. н-Декан (х. ч.) перегоняли под вакуумом; т. кип.

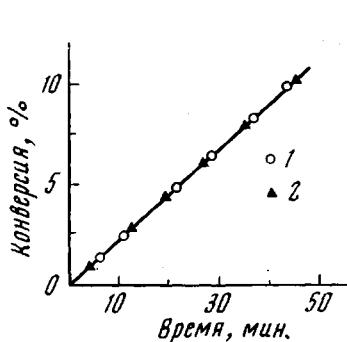


Рис. 1

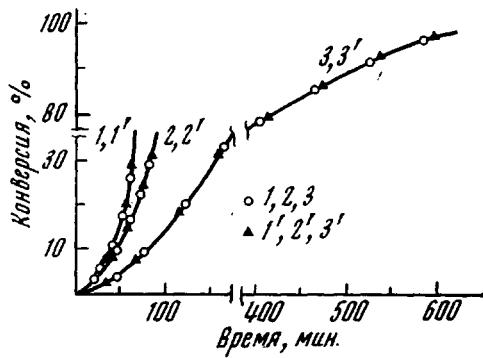


Рис. 2

Рис. 1. Гомогенная полимеризация MMA в массе при 60° в присутствии 0 (1) и $1,21 \cdot 10^{-2}$ моль/л ДФА (2)

Рис. 2. Гетерофазная полимеризация MMA при 60° в 50 (1, 1'); 80 (2, 2') и 90 об.% н-декана (3, 3') в присутствии 0 (1–3) и $1,21 \cdot 10^{-2}$ моль/л ДФА (1'-3')

71° / 22 мм, n_D^{20} 1,4420. Метанол кипятили с прокаленной окисью кальция и перегоняли; т. кип. 64,5°, n_D^{20} 1,3284. Воду использовали дважды дистиллированную. Инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) и ДФА — трижды перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Концентрация ДАК $1,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л MMA.

Кинетику полимеризации в отсутствие воздуха исследовали дилатометрическим методом. Химически инициированную полимеризацию проводили при 55 и 60°, а пост-полимеризацию — при 20°, для чего дилатометр после некоторой конверсии мономера быстро переносили в термостат с температурой $20 \pm 0,002$ ° [5].

Результаты и их обсуждение

Из рис. 1 видно, что ДФА является очень слабым ингибитором, не оказывающим влияния на скорость гомогенной полимеризации ММА в массе на начальных стадиях реакции. Это согласуется с данными работ [3, 6].

Известно, что полимеризация в осадителях протекает с ускорением и большими средними скоростями по сравнению с гомогенными процессами. Одним из факторов, влияющих на гетерофазную полимеризацию, является способность выделяющейся полимерной фазы к набуханию. Поэтому можно было полагать, что тип применяемого осадителя будет оказывать существенное влияние на скорость полимеризации в присутствии слабого ингибитора. Если осаждающийся полимер является сильно набухшим, то

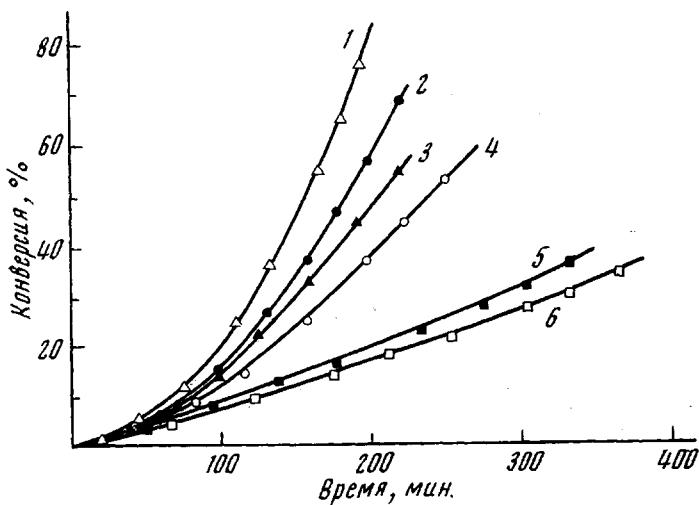


Рис. 3. Гетерофазная полимеризация 20 об.-% MMA в смеси метанол — вода (1—4) и в метаноле (5, 6) при 55° в присутствии 0 (1, 5); $1,21 \cdot 10^{-2}$ (2, 6); $2,42 \cdot 10^{-2}$ (3) и $4,84 \cdot 10^{-2}$ моль/л ДФА (4)

квадратичный обрыв цепей будет преобладать. С уменьшением набухаемости относительная доля погибших по линейному закону макрорадикалов возрастет, что выразится в замедлении общей скорости полимеризации. Так, в предыдущей работе [5] было показано, что ДФА оказывает влияние на полимеризацию акрилонитрила в массе уже на начальных стадиях вследствие очень малой набухаемости поликарилонитрила в собственном мономере.

На рис. 2 и 3 представлены кинетические кривые полимеризации MMA в декане, метаноле и смеси метанол — вода. Как видно из рис. 2, ДФА не оказывает влияния на скорость полимеризации MMA в декане вплоть до глубоких конверсий даже при высоких объемных соотношениях осадитель — мономер (90 : 10), что свидетельствует о рыхлости полимерных агрегатов и их высокой проницаемости для макрорадикалов.

При полимеризации в метаноле скорость реакции в присутствии ДФА уменьшается, хотя и в незначительной степени (рис. 3, кривые 5, 6). С наращиванием полимера замедление выражено сильнее. Полимеризация MMA в смеси метанол — вода протекает с автоускорением до глубоких степеней превращения и со значительно более высокими скоростями, чем в метаноле (рис. 3, кривые 1, 5), что может быть объяснено различием в набухаемости полимера и влиянием ее на элементарные реакции. В присутствии ДФА скорость полимеризации заметно снижается и после периода ускорения до

конверсий 25–35 % становится постоянной. Обработка экспериментальных данных показала обратно пропорциональную зависимость скорости полимеризации $v_{\text{п}}$ от концентрации ДФА согласно уравнению

$$v_{\text{п}} = \frac{k_p[M]}{k_z[Z]} v_{\text{ин}} \quad (1)$$

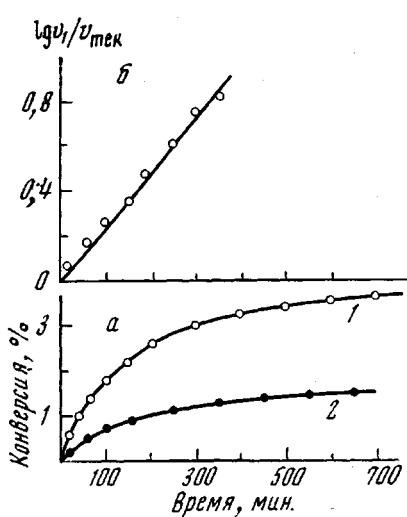


Рис. 4. Кинетические кривые пост-полимеризации ММА в смеси метанол – вода при 20° (а) и зависимости $\lg(v_1/v_{\text{тек}})$ от времени пост-полимеризации в присутствии 0 (1) и $1.21 \cdot 10^{-2}$ моль/л ДФА (2) (б)

(где $[Z]$ и $[M]$ – концентрации ДФА и мономера соответственно; $v_{\text{ин}}$ – скорость инициирования; k_p – константа роста цепи), которое получено в предположении о гибели макрорадикалов при их взаимодействии с молекулами слабого ингибитора.

Таким образом, изучая полимеризацию винильных мономеров в различных осадителях в присутствии подобных малореакционноспособных соединений, можно судить по замедлению реакции о набухаемости полимерной фазы и степени «захоронения» макрорадикалов в ней. Из рис. 4, а видно, что ДФА оказывает заметное ингибирующее действие. В этом случае найдено (рис. 4, б), что пост-полимеризация описывается уравнением, справедливым при линейном обрыве [4]

$$\ln\left(\frac{v_1}{v_{\text{тек}}}\right) = k_z[Z](t - t_1), \quad (2)$$

где v_1 и $v_{\text{тек}}$ – скорости пост-полимеризации

в моменты времени t и t_1 , соответственно. Значение k_z , вычисленное по наклону прямой зависимости $\lg(v_1/v_{\text{тек}})$ от времени (рис. 4, б), равно при 20° $0.81 \cdot 10^{-2}$ л/моль·сек, что согласуется с величиной $1.5 \cdot 10^{-2}$ л/моль·сек, найденной при глубокой полимеризации MMA в массе при 40° [4].

Выходы

1. Исследована полимеризация метилметакрилата в различных осадителях – *n*-декане, метаноле, смеси метанол – вода в присутствии слабого ингибитора дифениламина.

2. С уменьшением набухаемости полимерной фазы слабый ингибитор оказывает возрастающее влияние на скорость гетерофазной полимеризации.

3. Показано, что при гетерофазной полимеризации применим прямой метод количественной оценки ингибирующей активности малореакционноспособных соединений. Вычислена константа взаимодействия дифениламина с полиметилметакрилатными радикалами.

Поступила в редакцию
7 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. J. L. Kice, J. Amer. Chem. Soc., 76, 6274, 1954.
2. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 34, 1110, 1960.
3. J. Bevington, H. Troth, Trans. Faraday Soc., 59, 1348, 1963.
4. Г. П. Гладышев, Т. М. Туреканов, Т. Я. Смирнова, Сб. химия и химическая технология. Изд-во МВ СО КазССР, 1966, стр. 18.
5. В. А. Попов, Г. П. Гладышев. Высокомолек. соед., A14, 1709, 1972.
6. Б. А. Долгоплоск, Д. С. Короткина, Г. А. Парфенова, Б. Л. Ерусланский, Е. Б. Миловская, Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 303.