

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1974

УДК 541(127+64) : 547.39

## КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛАТОВ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕДАТЧИКОВ ЦЕПИ

*А. В. Рябов, Л. А. Смирнова, Г. Д. Панова,  
В. М. Солдатов, А. А. Рудин*

Изучено влияние меркаптоэфиров, общей формулы  $\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$  (где R – углеводородный радикал с числом углеродных атомов от 4 до 14) на скорость полимеризации метилметакрилата и метакриловой кислоты. Установлено, что введение небольших дозировок меркаптоэфиров в исходные мономерные композиции приводит к возрастанию стационарной скорости полимеризации в гомогенных и в гетерогенных условиях. Предположено, что причиной возрастания скорости является «формальное» увеличение эффективности инициирования, связанное с тем, что в присутствии меркаптоэфира реакция взаимодействия первичных радикалов инициатора с передатчиком цепи конкурирует с реакцией рекомбинации этих радикалов. Более сильный эффект увеличения скорости при полимеризации метакриловой кислоты определяется, по-видимому, гетерогенностью процесса. Понижение скорости как гомогенной, так и гетерогенной полимеризации при увеличении дозировки регулятора объясняется, очевидно, возрастанием роли реакций взаимодействия растущего радикала с радикалом передатчика цепи и димеризации радикалов передатчика цепи. Смещение гель-эффекта в сторону более высоких степеней превращения при полимеризации метилметакрилата в присутствии меркаптоэфиров, по-видимому, связано с тем, что вязкость системы, отвечающая за гель-эффект, достигается при более глубоких конверсиях в связи с понижением молекулярного веса в присутствии регулятора.

Исходя из известных схем процесса полимеризации в присутствии передатчика цепи [1–5], стационарная скорость полимеризации не должна зависеть от его концентрации или должна несколько снижаться. Для передатчиков цепи с высоким значением констант передачи – регуляторов молекулярного веса – обнаружены некоторые аномалии [6–8]. Показано, что при полимеризации акрилонитрила и винилхлорида в присутствии четырехбромистого углерода и додецилмеркаптана скорость возрастает в два раза при гетерогенной и на 20 % при гомогенной полимеризациях.

Нами подробно исследована полимеризация метакрилатов в присутствии новых регуляторов молекулярного веса общей формулы  $\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ , где R – углеводородный радикал [9–11]. В данной работе изучена кинетика полимеризации метакрилатов в присутствии указанных соединений.

### Экспериментальная часть

Метилметакрилат (ММА) и метакриловая кислота (МАК), очищенные перегонкой в вакууме, имели следующие характеристики: MMA –  $d_{20}^{20}$  0,936  $\text{g/cm}^3$ ;  $n_D^{20}$  1,4314; т. кип. 43–45°/2 тор. МАК –  $d_{20}^{20}$  1,015  $\text{g/cm}^3$ ;  $n_D^{20}$  1,4325; т. кип. 62°/2 тор.

Инициатор – динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) очищали трехкратной перекристаллизацией из бензольного раствора (т. пл. 101,5–102,5°). Изучение полимеризации MMA и МАК проводили в присутствии следующих меркаптоэфиров: меркаптоэтилкапроната (МЭК),  $d_{20}^{20}$  0,9882  $\text{g/cm}^3$ ;  $n_D^{20}$  1,4550; т. кип. 190°; меркаптоэтилэнантата (МЭЭ),  $d_{20}^{20}$  0,9812  $\text{g/cm}^3$ ;  $n_D^{20}$  1,4550; т. кип. 198°; меркаптоэтилальмитата (МЭП), т. пл. 42,5°. Содержание основного вещества в меркаптоэфирах составляло 99,7–100 %. Кинетику полимеризации MMA в массе изучали дилатометрическим и термогравиметрическим методами [12]. Результаты, полученные этими методами,

хорошо совпадают. При снятии кинетических кривых полимеризации МАК применяли дилатометрический метод. При этом использовали ампулы емкостью 8–10 мл с диаметром капилляра 0,2 см. Перед полимеризацией смеси очищали от кислорода воздуха трехкратным вымораживанием в вакууме. Полимеризацию проводили до 15% превращения в присутствии ДАК при 45, 50, 60 и 65°. По полученным экспериментальным данным, учитывая степень контракции [13], строили кривые зависимости процента превращения от времени. На основании этих кривых находили зависимость скорости полимеризации от концентрации и длины углеводородного радикала меркаптоэфиров.

### Результаты и их обсуждение

Введение в исходные мономерные смеси сравнительно небольших дозировок регулятора — меркаптоэфира — приводит к возрастанию скорости процесса в гомогенных (ММА) и гетерогенных (МАК) условиях (рис. 1, 2).

Возможной причиной возрастания скорости является «формальное» увеличение эффективности инициирования, связанное с тем, что в присут-

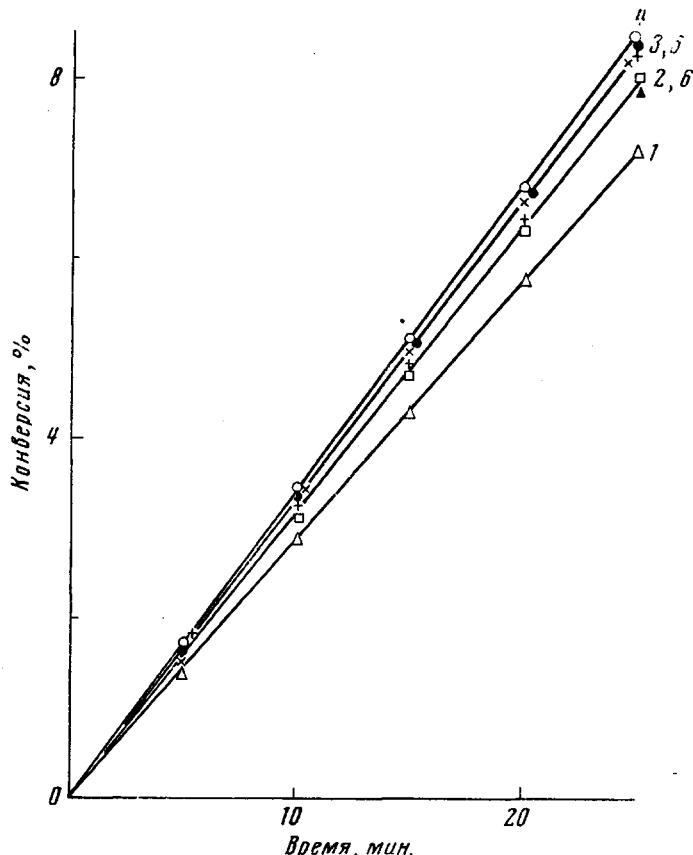
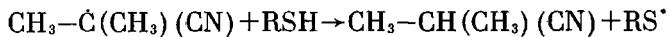


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации MMA при  $[M\dot{E}K] \cdot 10^{-4} = 0$  (1); 1 (2); 4 (3); 9,4 (4); 37,5 (5) и 60 моль/л (6);  $[D\dot{A}K] = 6,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 60°

ствии регуляторов молекулярного веса имеет место реакция взаимодействия первичных радикалов ( $R_0$ ) с передатчиком цепи, которая конкурирует с реакцией рекомбинации радикалов. Основанием для рассмотрения такой конкуренции послужили исследования разложения ДАК в растворах в присутствии меркаптанов [14]. Показано, что при разложении ДАК в растворителях образуется тетраметилсукицилонитрил с выходом 84–96%, за образование которого авторы считают ответственными реакции первичной рекомбинации. В присутствии меркаптанов выход тетраметил-

сукционитрила резко снижается (до 16–20%), хотя и никогда не равен нулю. Это объясняется взаимодействием первичных радикалов с меркаптаном



В работе [15] предложено общее уравнение эффективности инициирования в присутствии обрывателя

$$f = \frac{D + a(Dk[S])^{1/2}}{ak_0 + D + a(Dk[S])^{1/2}},$$

где  $D$  – сумма констант диффузии двух радикалов;  $a$  – диаметр частицы радикала;  $k_0$  – удельная скорость рекомбинации в клетке двух радикалов;  $k$  – константа скорости реакции между радикалом и обрывателем, находящимися в паре;  $[S]$  – концентрация обрывателя.

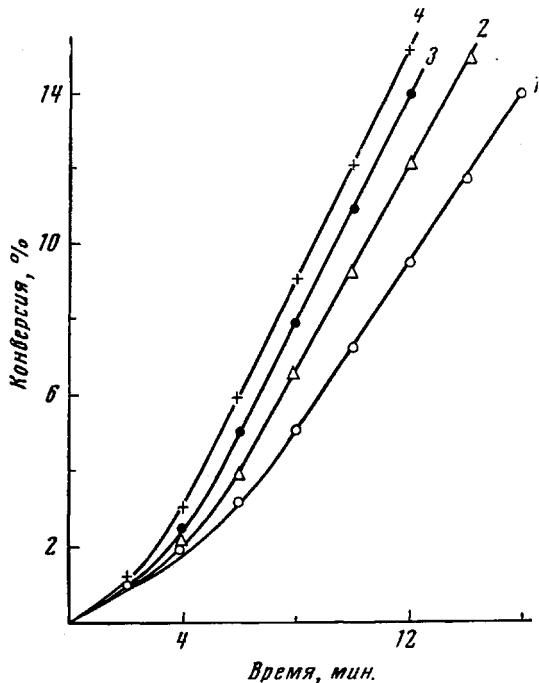
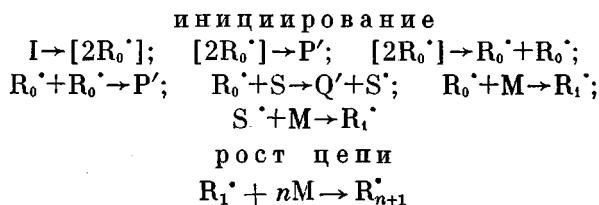


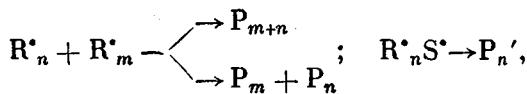
Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации МАК при 60° без регулятора (1), в присутствии МЭП (2), МЭЭ (3) и МЭК (4). Концентрация меркаптоэфиров –  $10^{-2}$  моль/л;  $[\text{ДАК}] = 6 \cdot 10^{-3}$  моль/л

Из уравнения следует, что эффективность инициирования возрастает с увеличением концентрации обрывателя радикалов.

Таким образом кинетическая схема полимеризации в присутствии регулятора может быть представлена в следующем виде:



о б р я в ц е п и



где I — инициатор; M — мономер;  $R_i^{\cdot}$  — первичные радикалы, образующиеся при распаде инициатора;  $R_1^{\cdot}, R_n^{\cdot}, R_{n+1}^{\cdot}, R_m^{\cdot}$  — растущие полимерные радикалы;  $P'$ ,  $Q'$ ,  $P_{m+n}^{\cdot}$ ,  $P_m^{\cdot}$ ,  $P_n^{\cdot}$ ,  $P_n^{\prime}$  — инертные молекулы; S — молекула регулятора;  $S^{\cdot}$  — радикал, образовавшийся из регулятора. Скобки используются для обозначения радикалов, находящихся в клетке.

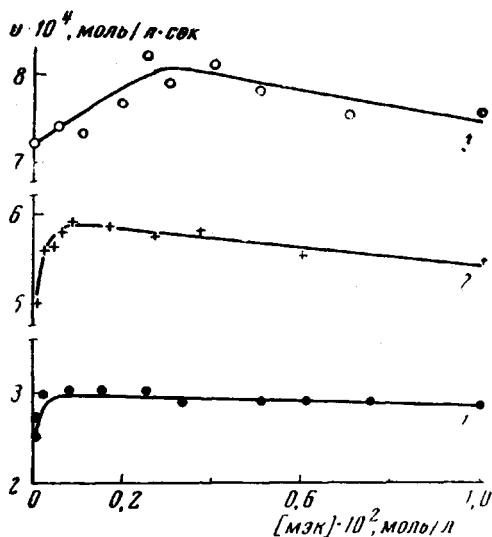


Рис. 3

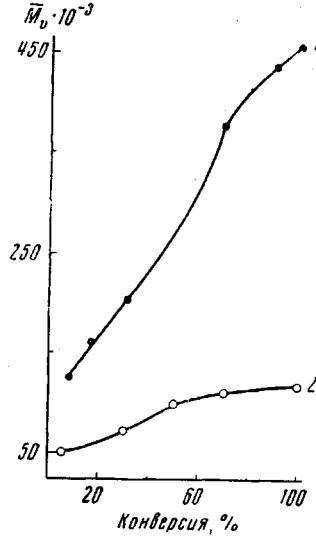


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость стационарной скорости  $v$  полимеризации MMA от содержания МЭК при  $[ДАК] \cdot 10^{-2} = 0,7$  (1);  $2,4$  (2) и  $4,8$  моль/л (3)

Рис. 4. Изменения молекулярного веса образцов ПММА с конверсией, полученных без регулятора (1) и в присутствии  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л МЭК (2);  $[ДАК] = 3,4 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $60^{\circ}$

Подтверждением того, что эффект повышения скорости связан со стадией инициирования, служат данные (рис. 3), показывающие смещение максимальной скорости с увеличением концентрации ДАК в сторону больших дозировок регулятора.

Более значительное увеличение скорости полимеризации МАК по сравнению с MMA в присутствии одних и тех же регуляторов, на наш взгляд, определяется гетерогенностью первого процесса. Вопрос о механизме повышения скорости гетерогенной полимеризации в присутствии передатчика цепи, рассмотренный на основе представлений о равновесном существовании разбавленной и концентрированной фаз в полимеризующейся системе, изложен в работах [7, 8]. Равновесное распределение радикалов между этими фазами характеризуется их преобладанием в концентрированной фазе. Введение передатчика приводит к снижению молекулярного веса и вязкости образующихся полимеров (рис. 4), увеличению концентрации радикалов в разбавленной фазе за счет концентрированной фазы и, следовательно, способствует росту скорости превращения. Скорость полимеризации по мере увеличения содержания передатчика все меньше и меньше контролируется диффузией мономера к окклюдированным радикалам.

По мере увеличения длины углеводородной цепи меркаптоэфира эффективность их как регуляторов молекулярного веса уменьшается (кон-

станты передачи МЭА и МЭП 1,1 и 0,5 соответственно), что сказывается на величине максимальной скорости.

Понижение скорости полимеризации как в гомогенных, так и в гетерогенных условиях при дальнейшем увеличении дозировки регулятора (рис. 3, 5) можно объяснить возрастанием роли реакции перекрестного обрыва (взаимодействием радикалов  $R_n^{\cdot}$  и  $S^{\cdot}$ ).

Изучение полимеризации MMA до глубоких конверсий (рис. 6), показывает, что введение в систему регуляторов смешает гель-эффект в сторону более высоких степеней превращения, причем, чем короче длина

Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации МАК от концентрации с МЭК (1), МЭЭ (2) и МЭП (3);  $[ДАК]=6 \cdot 10^{-3}$  моль/л

Рис. 6. Кинетические кривые полимеризации MMA до глубоких конверсий в присутствии регуляторов с различной длиной углеводородной цепи:

1 — без регулятора, 2 — МЭП, 3 — МЭК;  $[ДАК]=3,4 \cdot 10^{-2}$ ; концентрация регулятора  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л

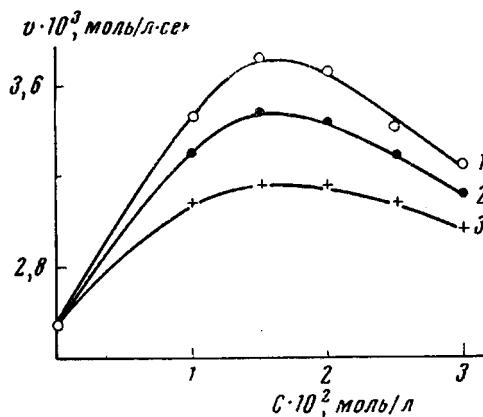


Рис. 5

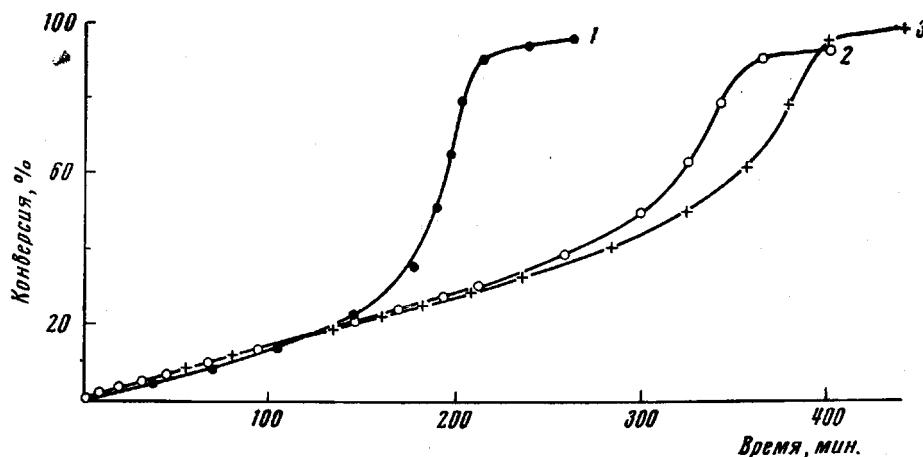


Рис. 6

углеводородной цепи меркаптоэфира, тем сильнее наблюдаемый эффект, и автоускорение процесса менее выражено. Это, очевидно, связано с тем, что вязкость системы, при которой обрыв цепи становится диффузионно-контролируемым, в присутствии регуляторов достигается при более глубоких конверсиях. Кривые изменения молекулярных весов с глубиной полимеризации подтверждают это.

Научно-исследовательский  
институт химии  
при Горьковском государственном  
университете  
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
27 I 1972

## ЛИТЕРАТУРА

1. F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., **65**, 2324, 1943.
2. J. L. Kice, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 6274, 1954.
3. P. W. Allen, F. M. Merrett, J. Scan, Trans. Faraday Soc., **51**, 95, 1955.
4. A. D. Jenkins, Trans. Faraday Soc., **54**, 1885, 1958.
5. W. H. Atkinson, C. H. Bamford, G. C. Eastmond, Trans. Faraday Soc., **66**, 1446, 1970.
6. J. W. Breitenbach, O. F. Olay, H. Reif, A. Schindler, Makromolek. Chem., **B122**, 51, 1969.
7. G. Vidotto, S. Brugnaro, G. Talamini, Makromolek. Chem., **140**, 249, 1970.
8. G. Vidotto, S. Brugnaro, G. Talamini, Makromolek. Chem., **140**, 263, 1970.
9. А. В. Рябов, Л. А. Смирнова, В. М. Солдатов, Г. Д. Панова, А. В. Замотова, Авт. свид. 228946, 1968; Бюлл. изобретений, 1968, № 32.
10. А. В. Рябов, Л. А. Смирнова, В. М. Солдатов, Г. Д. Панова, А. В. Замотова, В. А. Млыщева, Г. И. Шилов, Ш. И. Страцинова, Пласт. массы, 1970, № 2, 11.
11. А. В. Рябов, Л. А. Смирнова, В. М. Солдатов, Л. Н. Орлова, Высокомолек. соед., **A13**, 146, 1971.
12. А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов, А. Г. Абрамова, Ж. физ. химии, **41**, 179, 1967.
13. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, т. 1, «Химия» 1965, стр. 178.
14. G. S. Hammond, J. N. Sen, C. E. Boozier, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 3244, 1955
15. K. Ito, J. Polymer Sci., **10**, A-1, 57, 1972.