

УДК 541.64:542.952

О РОЛИ КОНДЕНСИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ФАЗЫ В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

B. A. Попов, Г. П. Гладышев, Е. И. Пеньков

Исследована гетерофазная полимеризация акрилонитрила, винилхлорида, метилакрилата, метакриловой кислоты в массе и метилметакрилата в различных осадителях в присутствии слабых ингибиторов из группы ароматических аминов, нитросоединений и фенолов. Показано влияние выделения полимерной фазы и ее набухаемости на усиление относительной активности слабых ингибиторов.

Предложен простой метод количественной оценки констант ингибирования. На основании полученных результатов сделаны некоторые выводы о преимущественном протекании реакций роста и обрыва цепей в полимерной фазе и роли реакции передачи цепи в гетерофазной полимеризации.

Возникновение гетерофазности в ходе радикальной полимеризации — явление весьма распространенное как в явном, так и в скрытом виде [1—4]. Выделение полимера в виде отдельной фазы оказывает специфическое влияние на кинетику полимеризации, обусловливая ее автокаталитический характер. В настоящее время предложен ряд теорий, в которых сделаны попытки объяснить особенности гетерофазной полимеризации активной ролью конденсированной фазы [1, 5—9]. Однако, несмотря на значительное число работ, гетерофазная полимеризация изучена слабо, в частности, дискуссионными являются вопросы механизма гибели макrorадикалов, топохимии элементарных реакций и др. Недостаточно исследована роль физического состояния конденсированной полимерной фазы и ее набухаемости на кинетический характер процесса, а количественные кинетические данные отрывочны и часто противоречивы.

В настоящей работе изучена гетерофазная полимеризация различных мономеров в присутствии слабых ингибиторов.

Экспериментальная часть

Акрилонитрил (АН), метилакрилат (МА), метилметакрилат (ММА), метакриловую кислоту (МАК) сушили хлористым кальцием и очищали многократной фракционной перегонкой в вакууме. Константы очищенных мономеров соответствовали литературным данным. Винилхлорид (ВХ) переконденсировали. В качестве осадителей при полимеризации MMA использовали *n*-декан, метanol и смесь метанол — вода в объемном соотношении 2 : 1. *n*-Декан и метанол сушили хлористым кальцием и перегоняли; n_D^{20} 1,4120, 1,3284 соответственно. Инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) — дважды перекристаллизовывали из изопропилового спирта; т. пл. 102°.

В качестве слабых ингибиторов применяли дифениламин (ДФА), нитробензол (НБ), *m*-динитробензол (ДНБ), гидрохинон (ГХ), пирогаллол (ПГ) и фенол. ДФА и ДНБ очищали перекристаллизацией из изопропилового спирта, ГХ и ПГ — сублимацией, фенол — пропусканием через колонку с ионообменной смолой КУ-2. НБ перегоняли в токе азота; n_D^{20} 1,5525. Кинетику полимеризации в отсутствие кислорода изучали дилатометрически [4].

Полученные полимеры выделяли и очищали по общепринятым методикам [10]. Молекулярные веса полимеров вычисляли из вискосиметрических данных: $[\eta] =$

$=2,78 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.76}$ — для ПАН в растворе в ДМФА при 35° [11]; $[\eta]=4,8 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0.8}$ — для ПММА в растворе хлороформа при 25° [10]; $[\eta]=2,4 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0.77}$ — для ПВХ в циклогексаноне при 25° [12].

Результаты и их обсуждение

Как показали предварительные исследования, применяемые в настоящей работе ингибиторы в количестве $\sim 10^{-2}$ моль/л не оказывали влияния на скорость гомофазной полимеризации АН, МА, ММА, МАК или замедляли ее в незначительной степени, что указывает на их малую активность в радикальных реакциях. Исходя из полученных нами экспериментальных и литературных данных [4, 13, 14], значения констант скоростей ингибирования для большинства изученных соединений не превышают

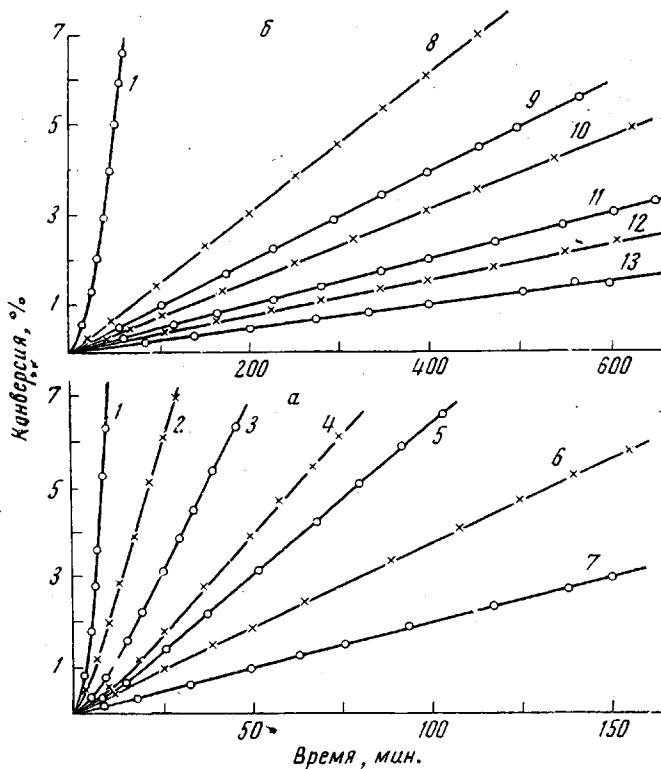


Рис. 1. Полимеризация АН (а) и ВХ (б) в массе при 60° и $[ДАК] \cdot 10^3 = 2,45$ (а) и $2,73$ моль/л (б) в присутствии ГХ (2, 3, 5); ПГ (4, 6, 7); ДФА (8, 10, 12) и ДНБ (9, 11, 13) при $[Z] \cdot 10^2 = 0$ (1); 0,35 (2); 0,69 (3); 0,65 (4); 1,73 (5); 1,52 (6); 2,90 (7); 0,492 (8); 0,250 (9); 0,985 (10); 0,495 (11); 1,970 (12) и 0,990 (13)

10 л/моль·сек. Лишь ДФА и ДНБ оказывали заметное замедляющее действие на полимеризацию ВХ в ТГФ.

По сравнению с гомофазной полимеризацией эффективность слабых ингибиторов резко увеличивается в гетерофазных условиях. Как видно из рис. 1, уже при введении небольших количеств ингибиторов скорость полимеризации резко снижается, и эффект автоускорения подавляется. Постоянная скорость наблюдается, по крайней мере, до 50–60% конверсии. Обработка экспериментальных данных показала обратную пропорциональную зависимость скорости полимеризации АН и ВХ и молекулярного веса полимеров от концентрации ингибитора (рис. 2). Вычисленный порядок по ингибитору равен –1,0, а по инициатору –1,0. Эти факты свидетельст-

вуют о гибели макрорадикалов преимущественно при взаимодействии с молекулами ингибитора.

Резкое возрастание относительной активности слабых ингибиторов в присутствии конденсированной полимерной фазы связано с торможением реакции квадратичного обрыва макрорадикалов вследствие захвата их осаждающимся полимером. Сильное ограничение бимолекулярного обрыва растущих цепей приводит к тому, что этой реакцией в присутствии инги-

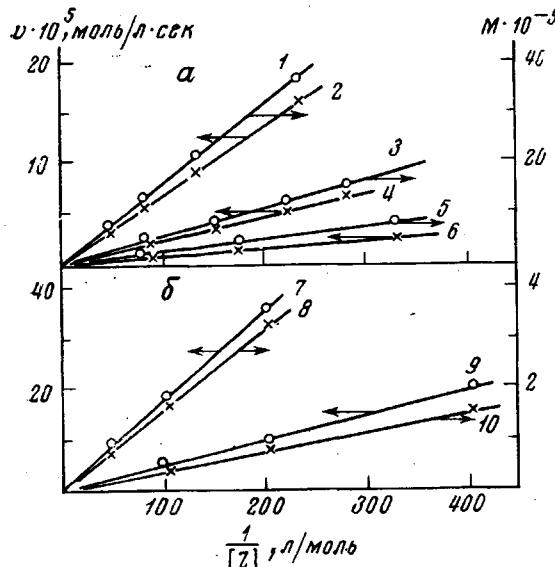


Рис. 2. Зависимость молекулярного веса образующихся полимеров (1, 3, 5, 8, 10) и скорости полимеризации в блоке (2, 4, 6, 7, 9) АН (а) и ВХ (б) от обратной концентрации ингибитора при 60° для фенола (1, 2); ГХ (3, 4); ПГ (5, 6); ДФА (7, 8) и ДНБ (9, 10)

битора можно пренебречь, и из двух возможных путей гибели макрорадикалов реализуется только один — обрыв на ингибиторе.

Тогда в простейшем случае, когда реакция регенерации цепи не протекает, в предположении стационарного состояния справедливы следующие соотношения для скорости v и средней степени полимеризации \bar{P} :

Значения $k_{\text{инг}}/k_p$, вычисленные для гетерофазной полимеризации

$$v = \frac{k_p[M]}{k_{\text{инг}}[Z]} \cdot 2k_{\text{расп}} f[C] \quad (1)$$

$$\bar{P} = \frac{k_p[M]}{k_{\text{инг}}[Z]}, \quad (2)$$

Мономер	Ингибитор	$k_{\text{инг}}/k_p$	$T, ^\circ\text{C}$
АН	Фенол	0,51	60,0
	ГХ	1,44	
	ПГ	3,05	
ВХ	ДФА	0,50	60,0
	ДНБ	1,47	
МА	НБ	$0,64 \cdot 10^{-2}$	44,1
	ДНБ	$3,50 \cdot 10^{-2}$	

где f — эффективность инициирования; k_p , $k_{\text{инг}}$ и $k_{\text{расп}}$ — константы скорости роста цепи, ингибирования и распада инициатора соответственно; $[C]$, $[M]$ и $[Z]$ — концентрации инициатора, мономера и ингибитора соответственно.

Как видно из рис. 1 и 2, экспериментальные данные согласуются с уравнениями (1) и (2). По уравнениям (1) и (2) легко найти отношение $k_{\text{инг}}/k_p$ (таблица).

Можно полагать, что проницаемость полимерных агрегатов, набухших в той или иной степени, для молекул ингибитора сохраняется достаточно высокой при протекании реакции обрыва на слабом ингибиторе в кинетической области. Так как константы скорости взаимодействия большинства из изученных в настоящей работе ингибиторов с макрорадикалами, исходя из результатов исследования гомофазной полимеризации, не превышают $10 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$, то для диффузионного контроля реакции $R^\cdot + Z$ величина коэффициента диффузии молекул ингибитора должна быть ано-

мально низкой (менее 10^{-15} см²/сек) [15]. Отсюда следует также, что реакция роста при $k_p=10^3-10^4$ л/моль·сек может, по-видимому, протекать в диффузионной области при малой набухаемости полимера. Это подтверждают аномально высокие значения $k_{инк}/k_p$ (таблица) при полимеризации АН в массе.

Результаты исследования полимеризации МА в массе в присутствии НБ и ДНБ (рис. 3) также свидетельствуют о возможности реализации упрощенной кинетической схемы в присутствии слабых ингибиторов и возрастании их активности с начальных степеней превращения.

В отсутствие ингибиторов реакция характеризуется резким автоускорением, связанным с высокой вязкостью системы и пониженной скоростью

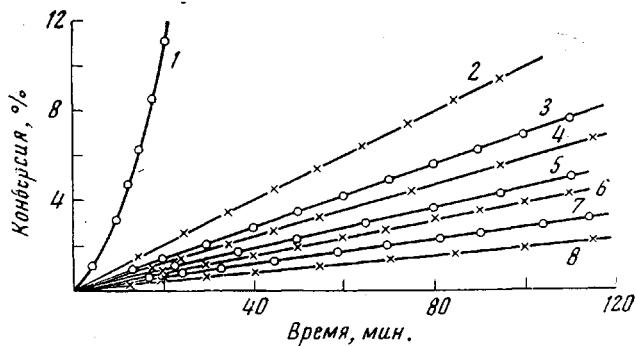


Рис. 3. Полимеризация МА в массе при 44,1° и $[ДАК]=2,78 \cdot 10^2$ моль/л в присутствии НБ (2, 3, 5, 7) и ДНБ (4, 6, 8) при $[Z] \cdot 10^2=0$ (1); 2,64 (2); 3,78 (3); 0,82 (4); 5,66 (5); 1,36 (6); 9,45 (7) и 2,72 (8)

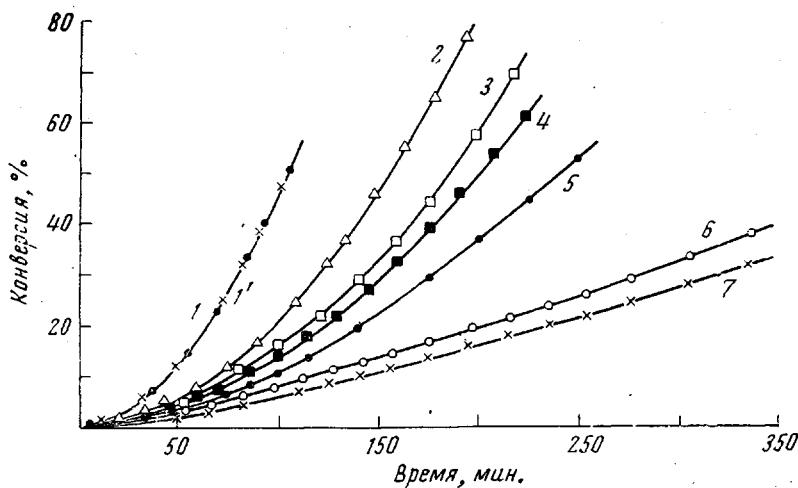


Рис. 4. Гетерофазная полимеризация MMA при 55° в декане (1, 1'); в смеси метанол - вода (2:1) (2-5) и в метаноле (6, 7) при $[ДФА] \cdot 10^2 = 0$ (1, 2, 6); 0,24 (1', 3, 7); 0,48 (4) и 0,96 моль/л (5). Объемное соотношение MMA : осадитель = 1:4

обрыва макрорадикалов. При введении НБ и ДНБ в количестве $\sim 10^{-2}$ моль/л автоускорение исчезает, и реакция протекает в стационарном состоянии. Как показала обработка данных рис. 3, в этом случае также справедливо уравнение (1), согласно которому при $k_{расп}=8,9 \cdot 10^{-7}$ сек⁻¹ [16] и $f=0,55$ [17] определены величины $k_{инк}/k_p$ (таблица). Полученные значения хорошо согласуются с данными Кайса, найденными при гомофазной полимеризации [13]. Совпадение найденных величин свидетельст-

вует о протекании реакции роста при полимеризации МА в массе в кинетической области в отличие от блочной полимеризации АН.

Одним из факторов, влияющих на относительный ингибирующий эффект подобных соединений, является способность выделяющейся полимерной фазы к набуханию в реакционной среде. Поэтому можно было полагать, что тип применяемого осадителя будет оказывать существенное влияние на кинетику ингибированных гетерофазных радикальных процессов. Так, если реакционная среда вызывает сильное набухание полимера, квадратичный обрыв макрорадикалов способен конкурировать с линейным; с уменьшением набухаемости относительная доля погибших по линейному закону кинетических цепей возрастает. Как видно из рис. 4, ДФА не оказывает влияния на полимеризацию MMA в декане вплоть до

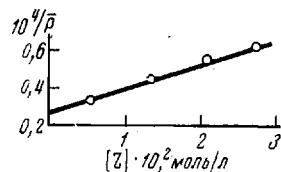


Рис. 5. Зависимость $1/\bar{P}$ от концентрации ДНБ при полимеризации MMA в смеси метанол – вода при 55° . Объемное соотношение мономера и осадителя 1 : 4. Концентрация [ДАК] = $0,28 \cdot 10^{-2}$ моль/л

глубоких конверсий, что свидетельствует о высокой подвижности макрорадикалов в сильно набухших полимерных агрегатах. При полимеризации в метаноле скорость реакции в присутствии ДФА уменьшается. Еще более резко замедление выражено в смеси метанол – вода. Аналогичные результаты получены при замене ДФА на НБ, ДНБ и ГХ.

Анализ кинетической схемы полимеризации при условии протекания квадратичного и линейного обрыва приводит к известному выражению

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{1}{\bar{P}_0} + \frac{k_{инг}[Z]}{k_p[M]}, \quad (3)$$

где \bar{P} и \bar{P}_0 – степень полимеризации в присутствии и в отсутствие ингибиторов соответственно.

На рис. 5 показана зависимость $1/\bar{P}$ от $[Z]$ при полимеризации MMA в смеси метанол – вода в присутствии ДНБ. По уравнению (3) найдено отношение $k_{инг}/k_p = 1,12 \cdot 10^{-2}$, что согласуется с величиной $0,48 \cdot 10^{-2}$, найденной Кайсом при гомогенной полимеризации MMA в массе при 44° [13]. Близкие значения $k_{инг}/k_p$ для гомо- и гетерофазных условий показывают, что k_p , если и изменяется при полимеризации MMA в изученных осадительных средах, то очень незначительно. (Необходимо учесть, что ввиду большей энергии активации реакции $R^\cdot + Z$ по сравнению с $R^\cdot + M$, $k_{инг}$ изменяется с температурой сильнее, чем k_p , и отношение $k_{инг}/k_p$, найденное Кайсом, при 55° будет выше $0,48 \cdot 10^{-2}$.) В значительно большей степени выделение конденсированной полимерной фазы влияет на квадратичный обрыв макрорадикалов, что следует из факта резкого усиления относительной активности слабых ингибиторов.

Влиянием набухаемости полимерных агрегатов можно объяснить и относительно слабое по сравнению с АН влияние ДФА и НБ на скорость полимеризации МАК в массе (рис. 6). В последнем случае, несмотря на высокую реакционноспособность полиметакрильных радикалов, уравнения (1) и (2) не выполняются и, следовательно, квадратичным обрывом нельзя пренебречь. Однако и в этом случае, как показали опыты, относительная активность слабых ингибиторов резко возрастает по сравнению с гомофазной полимеризацией МАК в растворе метанола, где их присутствие не отражается на скорости реакции и молекулярном весе полимера.

Как отмечалось в [9], имеется несколько точек зрения на место протекания элементарных реакций роста и обрыва цепей в гетерофазной поли-

меризации. Согласно некоторым из них [18], реакция полимеризации про текает одновременно в жидкой фазе, на поверхности и объеме полимерных агрегатов. Согласно другим [1, 8, 9] — топохимия процесса определяется объемом полимерной фазы. В соответствии с первой гипотезой следует различать в кинетическом отношении радикалы, находящиеся в жидкой и твердой фазах. Реакционноспособность последних, особенно в реакциях обрыва цепи, значительно ниже вследствие диффузионных затруднений. Как было показано на примере полимеризации АН и ВХ в массе, в при-

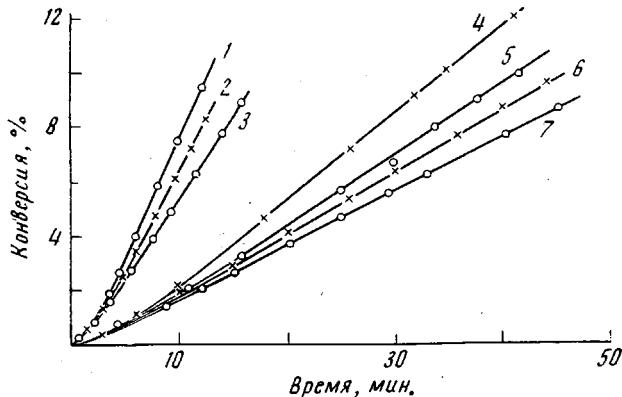


Рис. 6. Полимеризация МАК в массе при 60° при $[ДАК] \cdot 10^3 = 3,05$ (1–3) и 0,92 моль/л (4–7) в присутствии НБ (2, 3) и ДФА (5–7) при $[Z] \cdot 10^2 = 0$ (1, 4), 2,04 (2); 4,10 (3); 1,48 (5), 2,96 (6) и 4,44 моль/л (7).

существии ингибиторов справедливо допущение о линейном обрыве растущих цепей, что возможно лишь при условии очень низкой скорости обрыва при взаимодействии радикалов друг с другом.

Отсюда следует вывод о преимущественном поглощении радикалов полимерными частицами и протекании в них реакций роста и обрыва. В противном случае при нахождении значительной части макрорадикалов в жидкой фазе не соблюдалась бы обратная зависимость между v , \bar{P} и $1/[Z]$ (рис. 2). Этот вывод согласуется с данными других авторов по топохимии гетерофазных полимеризационных процессов [1, 5, 8, 9].

Другой вывод, вытекающий из результатов настоящего исследования, касается вопроса о роли реакции передачи цепи в гетерофазной полимеризации. Например, низкая величина константы передачи цепи на АН и его полимер ($k_{пер}/k_p = 6,5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-5}$) [19] предполагает, что при гомофазной полимеризации АН ею можно пренебречь. Однако, как следует из данных по влиянию слабых ингибиторов на кинетику блочной полимеризации АН, приведенных выше и в работе [14], роль таких реакций увеличивается при выделении полимера и их следует учитывать в кинетических схемах.

Следовательно, при выделении полимерной фазы вследствие низкой скорости квадратичного обрыва возрастает вероятность передачи цепи на полимер с радикального центра, окруженного полимерной «стенкой». В соответствии с этими экспериментальными данными можно полагать, что в ряде случаев обрыв макрорадикалов при гетерофазной полимеризации в отсутствие ингибитора может происходить по бимолекулярному закону, доказанному в ряде работ методом пост-эффекта [14, 20, 21], в результате как сегментальной и поступательной диффузии макроцепей, так и в результате реакций передачи цепи, приводящих в конце концов к встрече и дезактивации кинетических цепей.

Этот механизм, отмеченный для ВХ, имеет значение, по-видимому, и при полимеризации АН и других подобных мономеров в гетерофазных условиях.

Следствием возрастающей роли реакции передачи цепи на полимер при его выделении могут явиться повышенная степень разветвленности макромолекул и широкие МВР, чему способствует также и высокая локальная концентрация полимера в зоне роста цепи, так как макрорадикалы находятся преимущественно в конденсированной фазе. Литературные данные по сравнению степени разветвленности образцов полимеров, полученных в гомо- и гетерофазных условиях, нам не известны. Но в работах [22, 23] отмечаются повышенная разветвленность макромолекул в процессе осадительной полимеризации ММА и ВХ. Хорошо известный факт возникновения широких МВР в гетерофазной полимеризации обычно объясняют протеканием реакций инициирования, роста и обрыва цепей одновременно в жидкой и твердой фазах [24]. Однако, как следует из результатов настоящего исследования, даже и в том случае, если топохимия элементарных реакций определяется только полимерными частицами, наиболее вероятно образование широких МВР. В связи с этим нам представляется практически интересным и целесообразным применение слабых ингибиторов не только с целью регулирования скорости гетерофазной полимеризации, но и, как было показано нами ранее [25], с целью получения полимеров с более узкими МВР.

Поступила в редакцию
27 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. J. D. Cotman, M. F. Gonzalez, G. C. Claker, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1137, 1967.
2. W. M. Thomas, Fortschr. Hochpol. Forsch., 3, 401, 1961.
3. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полизифирокрилаты, «Наука», 1967.
4. Г. П. Гладышев, К. М. Гибое, Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования, Изд-во АН КазССР, 1969.
5. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженингс, П. Оньюон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961.
6. W. J. Bengough, R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc., A220, 301, 1950.
7. G. Talamini, J. Polymer Sci., 4, A-1, 535, 1966.
8. J. Ugelstad, H. Lervik, B. Gardinovaski, E. Sund, Pure Appl. Chem., 26, 121, 1971.
9. В. Г. Маринин, Д. Н. Борт, А. И. Калинин, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., B12, 391, 1970.
10. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, «Химия», 1964.
11. H. Kobayashi, J. Polymer Sci., 34, 369, 1959.
12. G. Ciampi, M. Schwindt, Makromolek. Chem., 21, 169, 1956.
13. J. L. Kice, J. Amer. Chem. Soc., 76, 6274, 1954; J. Polymer Sci., 19, 123, 1956.
14. В. А. Попов, Г. П. Гладышев, Высокомолек. соед., A14, 1702, 1972.
15. G. Schulz, Z. phys. Chem., 8, 284, 1956.
16. V. Van-Hook, A. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 80, 779, 1958.
17. P. F. Onyon, J. Polymer Sci., 22, 19, 1956.
18. Сополимеризация, под ред. Д. Хэма, «Химия», 1971.
19. Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971.
20. R. Bensasson, A. Prevot-Bernas, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 53, 93, 448, 1956.
21. C. E. H. Bawn, T. P. Hobin, W. J. McGarry, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 56, 791, 1959.
22. G. Roy, R. S. Palit, Indian J. Chem., 9, 462, 1971.
23. S. Krozer, Z. Czlonkowska, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1275, 1964.
24. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965.
25. В. А. Попов, Г. П. Гладышев, Пласт. массы, 1972, № 5, 70.