

УДК 541.64 : 547. 538. 141

**АДИАБАТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА  
И СТИРОЛА ПРИ СЛОЖНОМ ИНИЦИРОВАНИИ**

***A. O. Тоноян, X. A. Арутюнян, С. Н. Давтян,  
Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян***

Изучена адиабатическая полимеризация метилметакрилата и стирола в присутствии смесей разных инициаторов в растворе бензола. Показано, что смесь разных инициаторов приводит к увеличению выхода полимера.

Одной из кинетических особенностей процесса полимеризации в адиабатических условиях, в отличие от изотермической полимеризации, является низкая глубина реакции. Вследствие возрастания температуры в ходе полимеризации и высокой энергии активации константы скорости распада инициатора происходит его полное расходование иногда задолго до окончания процесса. Между тем, повышение выхода полимера имеет большое практическое значение и может быть достигнуто путем инициирования смесью разных инициаторов с резко различающимися энергиями активации констант скоростей распада этих инициаторов.

В данной работе исследовано влияние природы инициаторов и их смесей на кинетику адиабатической полимеризации ММА и стирола. Полимеризацию проводили в растворе бензола под действием дициклогексилпероксидикарбоната (ДЦПК), перекиси бензоила (ПБ), перекиси трет.бутила (ПТБ), перекиси кумила (ПК) и смеси этих инициаторов.

Методика эксперимента и очистка исходных веществ описана в работах [1, 2].

**Результаты и их обсуждение**

Как видно из рис. 1, для всех инициаторов на кинетических кривых наблюдается ярко выраженное автоускорение, что свидетельствует об адиабатическом характере процесса, при этом интервал адиабатического подъема температуры для разных инициаторов соответствует примерно одинаковой величине, равной 65°, вследствие чего одинаковы и выходы ПММА: 2,92; 3,00; 2,9 моль/л для ПК, ДЦПК и ПТБ соответственно (остальные условия приведены на рис. 1).

Из данных рис. 1 по выражению [1, 2]

$$\lg \frac{dT}{(T_\infty - T) dt} + \frac{K_n t}{2,3} \exp\left(-\frac{E_n}{RT}\right) = \lg K_0 + \frac{1}{2} \lg I_0 - \frac{E_0}{2,3RT} \quad (1)$$

можно определить эффективную энергию активации реакции полимеризации ( $T$ ,  $T_\infty$  — текущая и максимальная температуры,  $I_0$  — начальная концентрация инициатора,  $K_n$ ,  $K_0$ ,  $E_n$ ,  $E_0$  — предэкспоненты и энергии активации для константы скорости реакции инициирования и эффективной константы скорости полимеризации соответственно).

Принимая  $K_a = 10^{15}, 10^{12}, 10^{14}$ ,  $E_a = 35, 26, 34$  ккал/моль для ПК [3], ДЦПК [1] и ПТБ [4] соответственно, оцененные значения эффективной энергии активации для данных инициаторов по выражению (1) равны 23, 18,5 и 22,5 ккал/моль, что хорошо согласуется с литературными данными [5].

Внесение в полимеризационную систему второго, характеризующегося высокой энергией активации распада инициатора, (ПТБ) приводит к изменению характера кинетических кривых (рис. 2). На кинетических кривых для случая с двумя инициаторами имеются два перегиба, что свидетельствует о раздельном инициировании в этой системе.

Увеличение начальной концентрации MMA приводит к увеличению скорости полимеризации (рис. 2, а) как в температурном интервале распа-

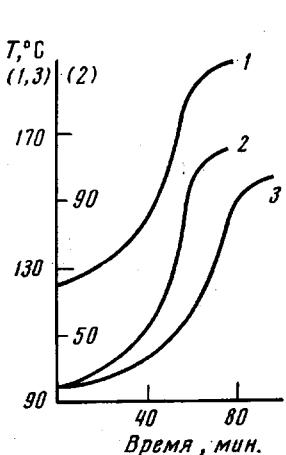


Рис. 1

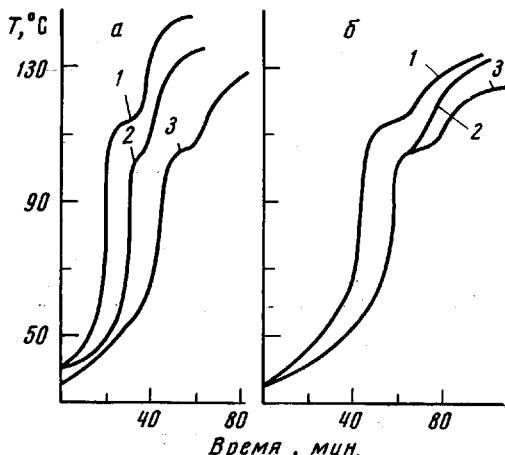


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации MMA, инициированной 0,26 моль/л ПК (1), 0,23 моль/л ДЦПК (2) и 0,21 моль/л ПТБ (3) при  $M_0 = 4,7$  моль/л и температурах 125 (1), 35 (2) и 95° (3)

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации MMA, инициированной смесью ДЦПК с ПТБ:

а:  $M_0 = 7,75$  (1), 6,1 (2), 4,7 моль/л (3); [ДЦПК] = 0,22 (1, 3), 0,2 моль/л (2); [ПТБ] = 0,5 (1, 3), 0,2 моль/л (2); б:  $M_0 = 4,7$  моль/л, [ДЦПК] = 0,1 (1), 0,05 моль/л (2, 3); [ПТБ] = 0,03 (1), 0,15 (2), 0,21 моль/л (3)

да ДЦПК, так и в температурном интервале распада ПТБ. Подобное поведение скорости изменения температуры реакционной смеси связано с величиной «остаточной» концентрации мономера, т. е. с увеличением начальной концентрации мономера увеличивается абсолютная концентрация незаполимеризованного мономера, что и приводит к увеличению скорости полимеризации.

С увеличением концентрации ДЦПК наблюдается увеличение скорости полимеризации (рис. 2, б) в первом интервале адиабатического подъема температуры, при этом скорость полимеризации в участке распада ПТБ практически не меняется, что также может быть объяснено величиной «остаточной» концентрации мономера, поскольку к моменту «выгорания» первого инициатора концентрации незаполимеризованного мономера в указанных случаях практически одинаковы.

Как и следовало ожидать, увеличение концентрации высокомолекулярного инициатора не влияет на скорость полимеризации до «выгорания» первого инициатора, однако во втором участке полимеризации скорость растет.

Выходы образовавшегося ПММА в случае инициирования смесью ДЦПК+ПТБ ( $I_0$ ) приведены ниже.

$M_0$ , моль/л	7,75	6,1	4,7	4,7
$I_0$ , моль/л	0,22+0,5	0,2+0,9	0,22+0,5	0,15+0,4
Выход полимера, моль/л	6,1	5,05	3,8	3,85

Сопоставление выхода ПММА, инициированного смесью разных инициаторов, с выходами ПММА, инициированного каждым из этих инициаторов, показывает, что в первом случае выходы образовавшегося ПММА выше; при этом выход при сложном инициировании занимает промежуточное положение между суммами выходов и выходами при отдельном инициировании.

Для случая сложного инициирования скорость изменения температуры можно записать следующим образом:

$$\frac{dT}{dt} = k_p(T_\infty - T) \left( \frac{k_{u1}I_1 + k_{u2}I_2}{k_0} \right)^{1/2} \quad (2)$$

или

$$\begin{aligned} \lg \frac{dT}{(T_\infty - T) dt} - \frac{1}{2} \lg \left\{ 2f_1 K_{u1} I_{10} \exp \left[ -\frac{E_{u1}}{RT} - K_{u1} t \exp \left( -\frac{E_{u1}}{RT} \right) \right] + \right. \\ \left. + 2f_2 K_{u2} I_{20} \exp \left[ -\frac{E_{u2}}{RT} - K_{u2} \exp \left( -\frac{E_{u2}}{RT} \right) \right] \right\} = \lg \frac{K_p}{K_0^{1/2}} - \frac{E_p - \frac{1}{2} E_0}{2,3RT} = y, \end{aligned} \quad (2a)$$

где  $K_{u1}$ ,  $K_{u2}$ ,  $E_{u1}$ ,  $E_{u2}$  — предэкспоненты и энергии активации для констант скоростей распада  $k_{u1}$  и  $k_{u2}$  ДЦПК и ПТБ,  $f_1$ ,  $f_2$  — эффективности инициирования  $k_p$ ,  $k_0$ ,  $K_p$ ,  $K_0$  — константы скоростей роста и обрыва и их предэкспоненты соответственно.

В выражении (2) членом, связанным с распадом низкотемпературного инициатора, можно пренебречь в области высоких температур, а членом, связанным с распадом высокотемпературного инициатора, можно пренебречь в области низких температур.

Прямолинейная зависимость, полученная путем расчета кинетических кривых рис. 2 по выражению (2), представлена на рис. 3.

Оцененные из данных рис. 3 значения эффективных энергий активации скорости полимеризации для указанных инициаторов равны 22,6 и 18,3 ккал/моль соответственно, что согласуется с величинами, определенными по данным рис. 1.

Полимеризацию MMA проводили также смесью ДЦПК и ПК (рис. 4). В отличие от рис. 2, здесь отсутствует второй участок увеличения температуры. Подобное изменение температуры полимеризационной массы может быть объяснено либо одновременным распадом инициаторов, что мало вероятно вследствие довольно большой разницы между энергиями

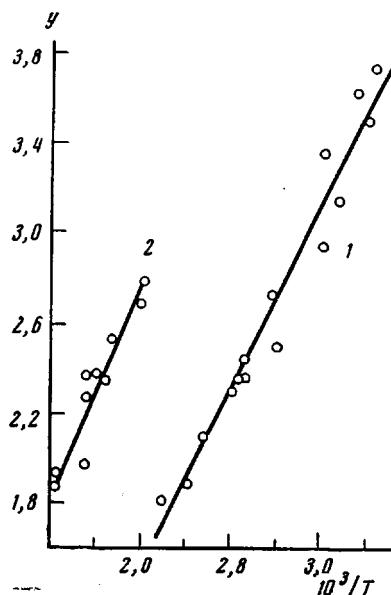


Рис. 3. Прямые, полученные по выражению (2а) для ДЦПК (1) и ПТБ (2)

пературы. Подобное изменение температуры полимеризационной массы может быть объяснено либо одновременным распадом инициаторов, что мало вероятно вследствие довольно большой разницы между энергиями

активации констант распада этих инициаторов, либо тем, что ДЦПК индуцирует распад ПБ и ПК. В пользу последнего предположения свидетельствуют литературные данные [6] по индуцированному распаду ПБ.

Как видно из рис. 4, при концентрациях ПБ, меньших чем концентрация ДЦПК, кинетическая кривая такая же, как и в отсутствие ПБ, поскольку при индуцированном распаде второго инициатора общая концентрация макрорадикалов не меняется. Увеличение концентрации ПБ приводит, с одной стороны, к незначительному увеличению скорости полимери-

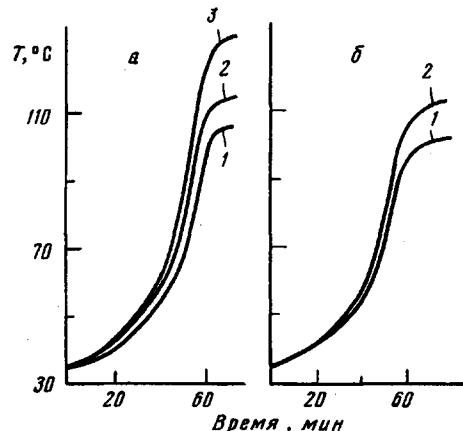


Рис. 4

Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации ММА;  $M_0=4,7$  моль/л;  
а: ДЦПК+ПБ=0,05+0,03 (1); 0,05+0,08 (2), 0,05+0,2 моль/л (3); б: ДЦПК+ПК=0,05+0,03 (1),  
0,05+0,09 моль/л (2)

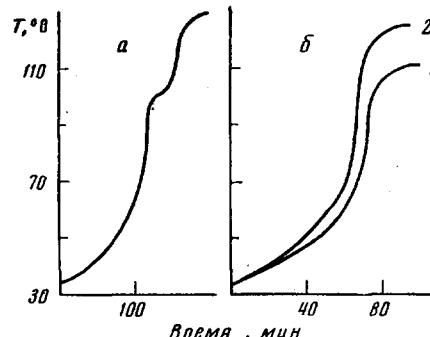


Рис. 5

Рис. 5. Кинетические кривые полимеризации стирола;  $M_0=4,8$  моль/л:

а: ДЦПК+ПТБ=0,58+0,2 моль/л; б: ДЦПК+ПБ=0,3+0,2 (1), 0,3+0,37 моль/л (2)

зации, что, как следует из выражения (2), может быть связано с эффективностью инициаторов, а с другой стороны, к повышению максимальной температуры полимеризации и выхода полимера. Так, при  $M_0=4,7$  моль/л начальные концентрации ДЦПК+ПБ=0,05+0,03 и 0,05+0,08 моль/л, выход ПММА равен 2,92, 3,25 моль/л; ДЦПК+ПК=0,05+0,03; 0,05+0,09 моль/л; выход ПММА равен 3,87 и 2,9 моль/л соответственно.

Как видно из рис. 5, при полимеризации стирола в случае смеси ДЦПК и ПТБ также появляется второй участок увеличения температуры полимеризационной смеси, а при инициировании смесью ДЦПК и ПБ увеличивается максимальная температура, однако перегиба, связанного с выгоранием первого инициатора, на кинетических кривых не наблюдается.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
3 VII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. О. Тоноян, С. П. Даэтян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A15, 2342, 1973.
2. А. О. Тоноян, А. Д. Лейкин, С. П. Даэтян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A15, 1847, 1973.
3. С. М. Кауын, А. Л. Бучаченко, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 1433.
4. J. K. Allen, J. C. Bevington, Proc. Roy. Soc., A262, 271, 1961.
5. Б. Т. Денисов, Константы скоростей гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», 1971.
6. R. Rado, M. Lazor, J. Polymer Sci., 45, 145, 257, 1960.