

УДК 541.64:547.567

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА РАДИКАЛЬНУЮ
ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА,
ИНГИБИРОВАННУЮ *n*-БЕНЗОХИНОНОМ

B. M. Жулин, Р. И. Байкова, М. Д. Пушкинский

Исследована ингибирированная *n*-бензохиноном (БХ) полимеризация метилметакрилата в присутствии $2,08 \cdot 10^{-2}$ моль/л динитрила азоизомасляной кислоты при 50° ($2,08 \cdot 10^{-3}$ моль/л БХ) и 70° ($2,08 \cdot 10^{-2}$ моль/л БХ) в интервале давлений от 1 до $8000 \text{ кг}/\text{см}^2$. Ускоряющий эффект давления в этих условиях практически отсутствует, что объясняется малой вероятностью регенерации цепи ($\ll 1$) при всех давлениях. Объемный эффект активации в реакции присоединения полимерного радикала к мономеру (рост цепи) по абсолютной величине на $2,9 - 7,4 \text{ см}^3/\text{моль}$ больше, чем в реакции присоединения того же радикала к БХ.

Радикальная полимеризация стирола в присутствии *n*-бензохинона (БХ) протекает с хорошо выраженным индукционным периодом. В работе [1] показано, что с увеличением давления индукционный период уменьшается. Этот эффект объяснен увеличением вероятности продолжения цепи при повышении давления.

В настоящей работе приведены результаты исследования радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии БХ при различных давлениях.

Экспериментальная часть

Исследование кинетики ингибирированной полимеризации метилметакрилата (ММА) проводили дилатометрическим методом, который был нами ранее использован для изучения полимеризации стирола [1].

ММА очищали как указано в [2]. Перед опытом MMA перегоняли в токе азота. Очистку динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) и БХ проводили как описано в [1].

После опыта полимер дважды осаждали метиловым спиртом из раствора в бензоле, затем сухой осадок растворяли в бензоле, раствор замораживали и откачивали в вакууме до постоянного веса.

Характеристическую вязкость полимеров определяли в растворе в бензоле при 25° в вискозиметре с «подвешенным» уровнем. Степень полимеризации вычисляли по формуле [3]: $P_n = 3,420 + 1,13 \lg [\eta]$.

Результаты и их обсуждение

Опыты проводили до степени превращения $\sim 10\%$. Зависимость выхода полимера от времени была линейной. Результаты опытов, проведенных в свинцовых и тефлоновых ампулах, не отличались от результатов, полученных с использованием дилатометрической методики, т. е. в стеклянных ампулах с ртутным затвором.

Добавление БХ при полимеризации MMA в мольном соотношении БХ:ДАК=0,1 (50°) и 1,0 (70°) не приводит к возникновению индукционного периода, но существенно понижает скорость процесса. Это значит, что в изученных условиях возникающий радикал, прежде чем

прореагировать с БХ, успевает присоединить значительное число молекул ММА.

На основании литературных данных [4–7] выражения для скорости w , ингибираванной *n*-бензохиноном полимеризации ММА и \bar{P}_n , можно записать в следующем виде:

$$w = \frac{k_p[\text{ММА}]}{2(1-q)k_x[\text{БХ}]} \cdot w_i \quad (1)$$

$$\bar{P}_n = \frac{k_p[\text{ММА}]}{(1-q)k_x[\text{БХ}]}, \quad (2)$$

где k_p — константа скорости роста цепи, k_x — константа скорости взаимодействия полимерного радикала с хиноном, w_i — скорость инициирования, q — вероятность регенерации цепи.

Из уравнений (1) и (2) следует

$$w/\bar{P}_n = w_i/2 \quad (3)$$

В таблице приведены скорости ингибираванной полимеризации, средние длины полимерных цепей, а также вычисленные по уравнению (3) константы скорости инициирования $2fk_d$ при различных давлениях.

Полимеризация ММА *

T, °C	Давление, кГ/см ²	w **, %/час (число опытов)	\bar{P}_n^{**} (число измерений)	$w_i^{***} \cdot 10^6$, моль/л·сек	$2fk_d \cdot 10^6$, с·к ⁻¹
50	1—100	0,73±0,14(5)	1080±80(5)	3,41	1,64
	1000	0,71±0,24(4)	1500±66(3)	2,57	1,14
	2000	0,94±0,12(4)	1740±120(4)	3,04	1,30
	3000	0,88±0,32(3)	1810±128(3)	2,80	1,18
	6000	0,64±0,08(3)	2410±20(5)	1,60	0,64
70	1—100	1,00±0,12(8)	313(3)	15,6	7,5
	1000	1,42±0,12(2)	346(1)	21,8	9,7
	2000	1,26±0,18(4)	367(2)	18,8	8,1
	3000	1,22±0,32(5)	394(2)	17,3	7,3
	6000	0,88±0,12(10)	458(2)	11,4	4,6
	8000	0,74	412(1)	10,9	4,3

* Условия полимеризации: [ММА] = 9,1, [ДАК] = 2,08·10⁻³, [БХ] = 2,08·10⁻³ моль/л, 50°; [ММА] = 8,9, [ДАК] = 2,08·10⁻³, [БХ] = 2,08·10⁻³ моль/л, 70°.

** В указанном доверительном интервале истинное значение измеряемой величины лежит с вероятностью 0,95.

*** При расчете предполагали, что ММА скимается при 1000 кГ/см² на 8%, при 2000 — на 12%, при 3000 — на 14%, при 6000 — 20% и при 8000 кГ/см² — на 23%.

Примем эффективность инициирования f при атмосферном давлении, равной 0,5, тогда константа скорости инициирования должна быть близка к константе скорости распада инициатора k_d . Расчет последней величины по формуле $k_d = 1,0 \cdot 10^{15} \exp(-30450/RT)$ сек⁻¹ [8] дает 2,34·10⁻⁶ (50°) и 37,6·10⁻⁶ (70°). Первое значение достаточно близко к приведенному в таблице интервалу давлений 1—100 кГ/см², а второе — в пять раз больше соответствующей величины. Однако известно [9], что с увеличением концентрации БХ скорость инициирования полимеризации ММА понижается, а в опытах при 70° концентрация БХ была в 10 раз больше, чем в опытах при 50° (таблица).

С повышением давления константа скорости инициирования уменьшается, причем в среднем это уменьшение соответствует объемному эффекту активации ~4 см³/моль. Аналогичный объемный эффект активации был найден Эвальдом [10] для реакции диссоциации ДАК. Поэтому можно предположить, что эффективность инициирования остается постоянной при давлениях от 1 до 8000 кГ/см².

Данные таблицы показывают, что в первом приближении скорость полимеризации не изменяется с повышением давления. Этот результат, вероятнее всего, обусловлен малым значением вероятности регенерации цепи q во всем изученном интервале давлений. Для атмосферного давления $q=0$ [6], поэтому возможно, что даже при возрастании этой величины с увеличением давления, она будет все же много меньше единицы. Если $q \ll 1$, то, в соответствии с уравнением (2), зависимость \bar{P}_n от давления отражает зависимость от давления соотношения k_p/k_x . Из последней зависимости можно оценить разность объемных эффектов активации в реакциях присоединения радикала к мономеру и присоединения того же радикала — к хинону. По данным таблицы эта разность составляет около $-7,4 \text{ см}^3/\text{моль}$ (50°) и $-2,9 \text{ см}^3/\text{моль}$ (70°).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию
14 IX 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Жулин, Р. И. Байкова, М. Г. Гоникберг, Г. П. Шаховской, Высокомолек. соед., A13, 1071, 1971.
2. В. М. Жулин, М. Г. Гоникберг, А. Л. Гофф, В. Н. Загорбинина, Высокомолек. соед., A11, 777, 1969.
3. B. Boysal, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 8, 529, 1952.
4. J. Bevington, N. Chanem, H. Melville, J. Chem. Soc., 1955, 2822.
5. J. Bevington, N. Chanem, H. Melville, Trans. Faraday Soc., 51, 346, 1955.
6. X. C. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 158.
7. J. Kice, J. Amer. Chem. Soc., 79, 123, 1956.
8. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкина, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 248.
9. B. L. Funt, F. D. Williams, J. Polymer Sci., 46, 139, 1960.
10. A. H. Ewald, Disc. Faraday Soc., 1956, № 22, 138.