

УДК 541.64:547.39:543.422.27

**ИЗУЧЕНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ВИНИЛАЦЕТАТА МЕТОДОМ ЭПР**

*C. E. Бреслер, Э. Н. Казбеков, В. Н. Шадрин*

Для изучения кинетики радикальной полимеризации применен метод ЭПР. Данные, полученные из анализа спектров ЭПР радикалов растущих полимерных цепей, позволяют вычислить константы, характеризующие элементарные акты процесса полимеризации.

Применявшиеся до настоящего времени методы исследования реакций радикальной полимеризации не позволяли получить независимо значения кинетических констант, характеризующих этот процесс: константы роста  $k_p$  и константы обрыва  $k_o$ . Приходилось ограничиваться определением комбинаций из этих констант, получаемых в различных экспериментах, а затем расчетным путем определять значения каждой из констант в отдельности. Ясно, что такой способ сопряжен с большими погрешностями в определении истинных значений кинетических констант. Этим и объясняется большое расхождение в величинах констант, полученных разными авторами [1]. Применив в своей работе высокочувствительный ЭПР-спектрометр с балансным резонатором [2], мы смогли прямым независимым методом в ходе одного эксперимента определить константы роста и обрыва полимерных цепей в реакции радикальной полимеризации.

В работе [3] были представлены результаты изучения гомогенной жидкокфазной полимеризации стирола. В настоящей работе продолжены исследования полимеризации винильных мономеров методом ЭПР: изучена полимеризация метилметакрилата (ММА) и винилацетата (ВА).

Мономеры очищали по известным методикам [4], перегоняли в вакууме в сосуд с инициатором и после растворения инициатора помещали под вакуумом в кювету ЭПР-спектрометра, где и проводили полимеризацию. Инициаторы — перекись бензоила и дициклогексилпероксидкарбонат — многократно перекристаллизовывали и осушали в вакууме. Концентрацию инициаторов варьировали от 0,1 до 1,0 мол.%. Глубину полимеризации определяли по изменению диэлектрических потерь [5] и взвешиванием образовавшегося полимера после лиофильной сушки образцов. Степень полимеризации не превышала 20%. Концентрации свободных радикалов по их ЭПР-спектрам определяли графическим интегрированием аналогично [3]. Молекулярные веса полученных полимеров измеряли с помощью аналитической ультраконтифуги Spinco-E [6].

Контрольные опыты показали, что только при нагревании мономеров в присутствии инициатора появляется спектр ЭПР. В отдельности же ни инициатор, ни мономер не дают при нагревании спектров. По прекращении нагревания сигналы немедленно исчезают. Это доказывает, что наблюдаемые спектры принадлежат свободным радикалам растущих полимерных цепей.

Сверхтонкая структура в спектрах MMA (рис. 1) возникает из-за взаимодействия неспаренного электрона с протонами метильной и метиленовой групп радикала. В радикале ВА неспаренный электрон взаимодействует с  $\alpha$ -протоном и протонами метиленовой группы.

В табл. 1 приведены экспериментальные данные, полученные при двух различных температурах полимеризации. На основании измерения концентрации свободных радикалов при различных температурах определили константы роста  $k_p$  полимерных цепей, используя уравнение стационарной полимеризации

$$-d[M]/dt = k_p[M] \cdot [R], \quad (1)$$

где  $[M]$  и  $[R]$  — концентрации мономера и свободных радикалов. На рис. 2, а, б представлены зависимости  $k_p$  от температуры в линейных ана-

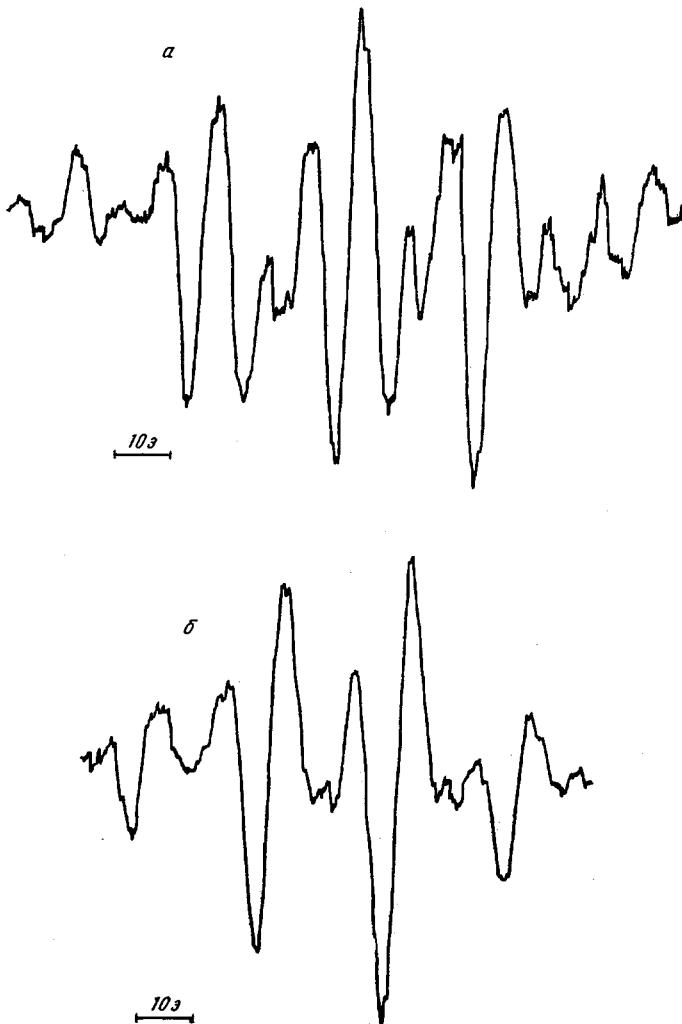


Рис. 1. ЭПР-спектры (вторые производные) радикалов растущих цепей MMA (а) и ВА (б)

морфозах уравнения Аррениуса. Рассчитанные по этим зависимостям абсолютные значения  $k_p$  полимерных цепей MMA и ВА равны  $2,5 \cdot 10^6 \text{ ер} \cdot [-(5400 \pm 600)/RT]$  и  $2,0 \cdot 10^6 \text{ ер} \cdot [-(4600 \pm 700)/RT]$  л/моль·сек соответственно.

Полученные экспериментальные данные дают возможность также определить значения других констант, характеризующих процесс радикальной полимеризации использованных в работе мономеров. Действительно, как известно [1], константа реакции обрыва  $k_o$  полимерных цепей может быть

определенна из следующего соотношения:

$$k_o = \frac{-dM/dt}{\bar{P}_n[R]^2}, \quad (2)$$

где  $\bar{P}_n$  — степень полимеризации.

На рис. 2, *a*, *g* представлены зависимости констант обрыва от температуры, рассчитанные по уравнению (2). Как и следовало ожидать для

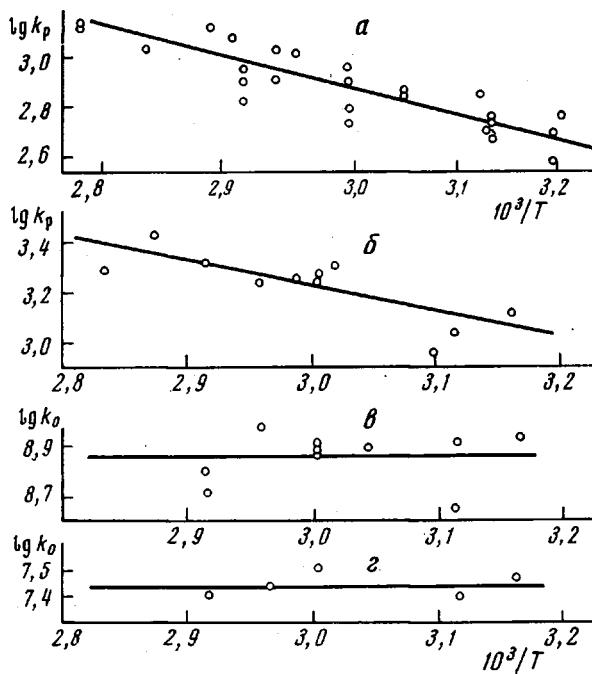


Рис. 2. Зависимость  $\lg k_p$  (*a*, *b*) и  $\lg k_o$  (*c*, *d*) от  $1/T$  при полимеризации MMA (*a*, *c*) и BA (*b*, *d*)

реакции соединения двух радикалов, реакции обрыва полимерных цепей идут с очень малыми (практически нулевыми) энергиями активации.

Абсолютные значения констант обрыва, определенные по этим зависимостям, равны  $7,2 \cdot 10^8$  и  $2,75 \cdot 10^7$  л/моль·сек для MMA и BA соответственно.

Приведем также средние значения времени жизни  $\tau$  полимерных радикалов:  $\tau = \bar{P}_n/k_p[M] = 0,005$  и  $0,095$  сек. для MMA и BA соответственно. Малая величина  $\tau$  объясняется высокой концентрацией инициатора, что приводит к образованию коротких полимерных цепей.

Таблица 1  
Данные измерения концентрации свободных радикалов полимеризации MMA и BA

Температура полимериз., °С	$\bar{P}_n$				Концентрация радикалов, моль/л		Глубина полимеризации, %	
	MMA	BA	MMA	BA	MMA	BA	MMA	BA
60	0,094	0,022	$20 \pm 2$	$1100 \pm 100$	$3,2 \pm 0,3$	$4,8 \pm 0,3$	17	20
48	0,112	0,037	$20 \pm 2$	$1900 \pm 100$	$2,3 \pm 0,3$	$4,5 \pm 0,3$	6	14

Таблица 2

## Кинетические константы радикальной полимеризации ММА и ВА

Константы	T, °C	Мономеры															
		ММА								ВА							
$k_p$ , л/моль·сек	15	—	—	—	—	—	—	—	—	603	514	3810	625	621	—	680	563
	25	326	273	—	—	520	—	410	271	780	1012	4600	800	794	1000	—	741
	60	716	734	—	—	—	573	640	707	—	—	—	—	—	—	—	—
$E_p$ , ккал/моль	—	4,4	6,3	5,0	5,8	—	—	—	5,4	4,4	7,3	3,2	4,2	4,2	—	—	4,7
$k_o \cdot 10^{-7}$ , л/моль·сек	15	—	—	—	—	—	—	—	—	39	—	22	2,5	—	—	5,17	2,75
	25	—	—	—	—	4,7	—	4,3	72	39	5,88	22	—	—	5,9	—	2,75
	60	—	—	—	—	—	2,4	2,56	72	39	—	22	—	—	—	—	2,75
$E_o$ , ккал/моль	—	1,0	2,8	0,5	0,5	—	—	—	0	0	5,24	0	<1	0	—	—	0
Литература	—	[7]	[8]	[9]	[10]	[11]	[12]	[13]	Наши данные	[14]	[15]	[16]	[17]	[18]	[19]	[20]	Наши данные

В заключение приведем для сравнения наиболее надежные из имеющихся в литературе значения кинетических констант реакции полимеризации, определенных косвенными методами (табл. 2).

Ленинградский институт ядерной физики  
им. Б. П. Константина  
АН СССР

Поступила в редакцию  
24 X 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. X. C. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
2. C. E. Бреслер, Э. Н. Казбеков, В. Н. Фомичев. Ж. техн. физики, 41, 1237, 1971.
3. C. E. Бреслер, Э. Н. Казбеков, В. Н. Фомичев, В. Н. Шадрин, Makromolek. Chem., 157, 167, 1972.
4. Сб. статей «Мономеры», под ред. В. В. Коршака, Из-во иностр. лит., 1951.
5. C. E. Бреслер, Э. Н. Казбеков, Е. М. Саминский, А. Т. Суходолова, Высокомолек. соед., 3, 419, 1962.
6. В. Н. Цвятков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
7. M. Mackay, H. Melville, Trans. Faraday Soc., 45, 323, 1949.
8. M. Matheson, E. Auer, E. Bevilacqua, E. Hart, J. Amer. Chem. Soc., 71, 497, 1949.
9. G. Schulz, G. Henrici-Olive, S. Olive, Z. phys. Chem., 27, 1, 1961.
10. P. Hyden, H. Melville, J. Polymer Sci., 43, 201, 1960.
11. B. Chinmavanandam, H. Melville, Trans. Faraday Soc., 50, 73, 1954.
12. J. O. Brien, F. Gornick, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4757, 1955.
13. G. Burnett, C. Gesurge, H. Melville, J. Polymer Sci., 16, 31, 1955.
14. G. Burnett, H. Melville, Proc. Roy. Soc., 189, 456, 1947.
15. M. Matheson, E. Auer, E. Bevilacqua, E. Hart, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2610, 1949.
16. G. Dixon-Lewis, Proc. Roy. Soc., 198, 510, 1949.
17. W. Bengough, H. Melville, Proc. Roy. Soc., 230, 429, 1955.
18. З. А. Синицына, X. C. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 34, 4110, 1960.
19. H. Kwart, H. Broadbent, B. Bartlett, J. Amer. Chem. Soc., 72, 1060, 1950.
20. W. J. Bendough, Trans. Faraday Soc., 54, 868, 1958.