

УДК 541.64 : 547 (313+39)

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА  
В ПРИСУТСТВИИ 2-МЕТИЛПЕНТЕНА-2**

**3. А. Карапетян, Б. Р. Смирнов, Г. В. Королев**

Изучена кинетика полимеризации метилметакрилата в присутствии различных количеств 2-метилпентен-2 при 50° с целью моделирования процесса отверждения изопренсодержащих каучуков с добавками олигоэфиракрилатов. Показано, что 2-метилпентен-2 не сополимеризуется с ММА, но слабо ингибирует полимеризацию ( $k_h \approx 5$  л/моль·сек) за счет деградационной передачи цепи на аллильный водород. Вероятность регенерации цепи на аллильном радикале при умеренных температурах близка к нулю. Совокупность полученных данных показывает, что прививка (ММА или олигоэфиракрилата) на изопренсодержащие каучуки протекает лишь при прямой атаке перекисного инициирующего радикала на двойную связь и, возможно, за счет реакций перекисного обрыва цепи между аллильным и метакрильным радикалами.

В последнее время в технологии резинотехнических изделий все более широкое применение находят композиционные материалы на основе смесей каучуков и полимеризационноспособных олигомеров (ПСО). Один из вариантов таких систем на основе олигоэфиракрилатов, предложенный А. А. Берлинским, в последнее время изучался в целом ряде работ [1]. Прогнозирование и регулирование химического взаимодействия ПСО с каучуком в процессе полимеризации невозможно без знания кинетических параметров процесса, однако определение их для реальных систем — сложная задача, так как образующиеся продукты имеют трехмерную структуру.

В данной работе сделана попытка определения кинетических параметров для модельного процесса, максимально приближенного по химизму к конкретной системе олигоэфиракрилат (ОЭА) — полизопреновый каучук, но дающего в отличие от системы каучук — ПСО растворимые продукты. В качестве модели изопренового звена каучука использовали 2-метилпентен-2 (МП), модели ПСО — бифункциональный аналог ОЭА-метилметакрилат (ММА).

ММА подвергался очистке и последующей форполимеризации [2]. Для проведения эксперимента чистый мономер перемораживали на вакуумной установке из ампулы с «сиром» (раствор полимера, образовавшегося в процессе форполимеризации в мономере) в рабочую ампулу. Прежде чем отпаять последнюю, в нее намораживали небольшое количество аргона. Степень очистки контролировали кинетически.

МП очищали от перекисей гранулированной КОН. Операцию повторяли до прекращения окрашивания щелочи. Затем МП фильтровали и перегоняли при атмосферном давлении и 67,2–67,5°. Содержание основного продукта по ГЖХ — 92–95%, основная примесь — 2-метилпентен-1. Бензол очищали от тиофена [3] и перегоняли при атмосферном давлении и 80,2°. Дициклогексилпероксидкарбонат (ДПД), используемый в качестве инициатора, очищали перекристаллизацией из насыщенного раствора в этаноле; *n*-динитрозобензол (*n*-ДНБ) очищали сублимацией.

Кинетику полимеризации изучали термометрически на установке УП-2 [4] при 50° и концентрации ДПД 0,5 вес.%. Молекулярные массы образцов полимера определяли вискозометрически с использованием констант уравнения Флори  $K=0,94$ .

$\cdot 10^{-4}$ ,  $\alpha=0,76$  для бензольных растворов полимера при  $25^\circ$  [5]. Анализ двойных связей остатков МП в полимере производили обработкой 10%-ного раствора полимера в ксилоле с 0,3 вес. % *n*-ДНБ в течение 10 суток при комнатной температуре.

Для корректной обработки калориметрических кривых необходимо установить, происходит ли сополимеризация МП с MMA (отсутствие гомополимеризации МП установлено в предварительных калориметрических опытах сопоставлением теплового эффекта разложения ДПД в 2-метилпентене-2 и бензоле). При сопоставлении ИК-спектров полимера, полученного в блоке и с добавкой 15 вес. % МП, не было обнаружено никаких

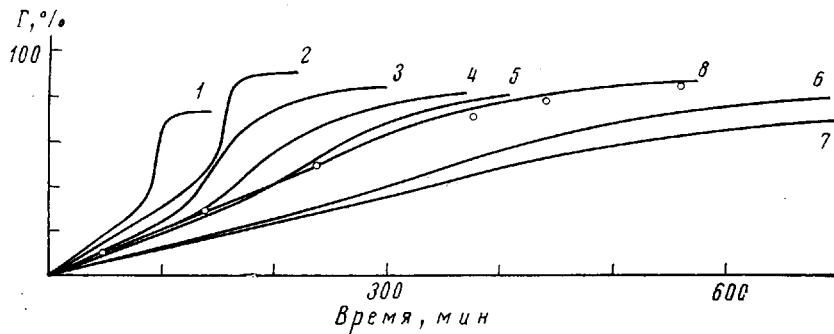


Рис. 1

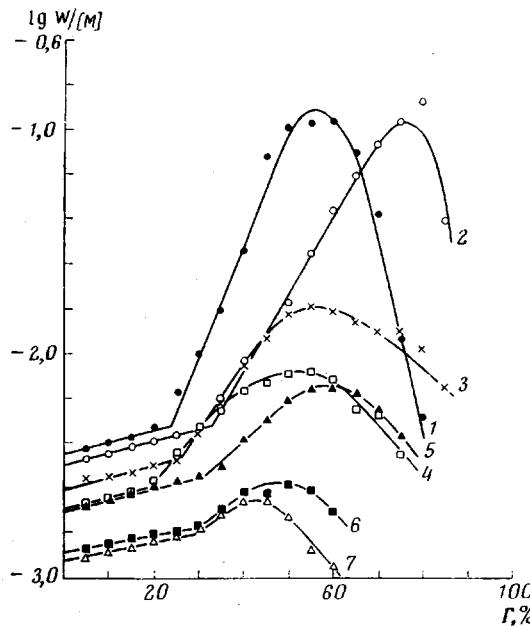


Рис. 2

Рис. 1. Полимеризация MMA в присутствии МП ( $50^\circ$ , [I] = 0,5 вес. % ДПД): 1 — исходный MMA; 2 — 20 вес. % бензола; 3-7; 4 — 10,2; 5 — 15,3; 6 — 22,9; 7 — 31,3; 8 — 15 вес. % МП. Точки — 15 вес. % МП; измерено гравиметрическим методом

Рис. 2. Зависимость логарифма приведенной скорости полимеризации  $\lg(w/[M])$  от глубины полимеризации  $\Gamma, \%$  для тех же систем, что на рис. 1

отличий. Далее были сопоставлены кинетические кривые, полученные гравиметрическим и калориметрическим методом в предположении, что сополимеризация отсутствует. Обе кинетические кривые практически полностью совпали (кривая 8, рис. 1). Эти опыты свидетельствуют об отсутствии сополимеризации MMA с МП, поэтому при расчете калориметрических кривых учитывался лишь тепловой эффект полимеризации MMA (13,6 ккал/моль [6]).

Как видно из рис. 1, введение МП (6–30 вес. %) замедляет полимеризацию, что не связано с разбавлением, так как введение 20 вес. % бензола замедляет полимеризацию существенно меньше, чем введение 15 вес. % МП

(рис. 1, кривые 2 и 6). Ингибирующее действие МП отчетливо видно также при сопоставлении кинетических кривых в координатах  $\lg w/[M]$  — Г (рис. 2). Замедляющее действие МП, не столь существенное на малых глубинах превращения, усиливается на гель-стадии. Наблюдаемая картина типична для слабых ингибиторов радикальной полимеризации [7]. Значения фактора ингибирования

$$\gamma = (w/[M])_x / (w/[M])_{x=0}, \quad (1)$$

где  $(w/[M])_x$  — приведенная скорость полимеризации в присутствии ингибитора ( $x$ ), а  $(w/[M])_{x=0}$  — в отсутствие ингибитора ( $x=0$ ), на малых глубинах превращения приведены в табл. 1.

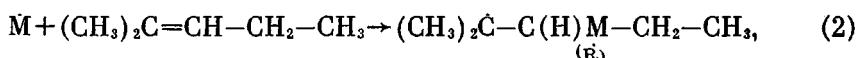
Таблица 1

Значения фактора ингибирования  $\gamma$  для полимеризации MMA в присутствии МП  
(50°,  $[I]=0,5$  вес. % ДПД)

Полимер №	МП, вес. %	$[M]_0$ , моль/л	$[MMA]_0$ , моль/л	$w/[M] \cdot 10^2$ , мин <sup>-1</sup>	$\gamma$	Полимер №	МП, вес. %	$[M]_0$ , моль/л	$[MMA]_0$ , моль/л	$w/[M] \cdot 10^2$ , мин <sup>-1</sup>	$\gamma$
1	0	—	9,35	0,35	1,00	5	15,3	1,92	7,51	0,17	0,48
2	6,6	0,72	8,53	0,20	0,57	6	22,9	2,36	6,66	0,13	0,37
3	7,0	0,76	8,49	0,24	0,68	7	24,2	2,48	6,52	0,12	0,34
4	10,2	1,10	8,09	0,19	0,54	8	31,3	3,14	5,78	0,11	0,33

Очевидно, что ингибирующее действие МП, как и аналогичных соединений (гуттарперча, дигидромирцена [8, 9]), вызвано деградационной передачей цепи на аллильный водород.

Так как МП содержит два возможных активных центра — двойную связь и аллильный водород, — то кинетическая схема для полимеризации MMA в присутствии МП в общем случае должна включать большое число реакций с участием двойных связей МП и MMA, аллильного водорода МП и трех соответствующих типов радикалов. Однако наши экспериментальные данные и ряд косвенных соображений позволяют существенно упростить схему. Во-первых, из рассмотрения следует исключить реакцию радикала MMA ( $M$ ) с двойной связью МП



так как выше было показано отсутствие сополимеризации с МП. Кроме того, согласно данным [8], при полимеризации MMA в присутствии гуттарперчи (высокомолекулярный аналог МП) происходит только прививка MMA на каучук, в то время как протекание реакции типа (2) должно приводить к сшиванию. Таким образом, можно считать, что радикал МП  $\dot{R}$  образуется лишь на стадии инициирования при взаимодействии с перекисным радикалом  $RO^\cdot$ .

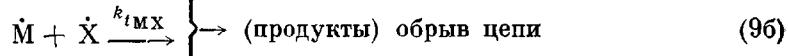
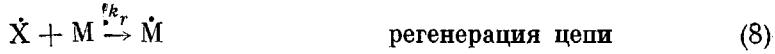
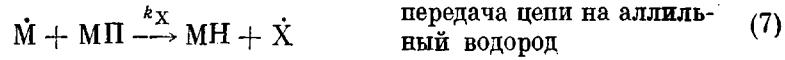
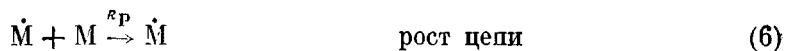


и в дальнейшем быстро превращается в радикал MMA ( $\dot{M}$ )



Наличие реакции (4) убедительно доказано в цитированной выше работе [8]. Так как длина цепи в наших опытах порядка  $10^3$ , то концентрация  $\dot{R}$  будет, по крайней мере, во столько же раз меньше  $\dot{M}$ , что позволяет не учитывать участия  $\dot{R}$  в реакциях обрыва цепи. По этим соображениям кинетическая схема может быть представлена следующими реакциями:





где  $k$  с различными индексами — константы скоростей соответствующих реакций; RO<sup>·</sup>, M, X — радикалы инициатора, мономера, ингибитора соответственно; I, M, X — молекулы инициатора, мономера, ингибитора соответственно.

Ингибиранная полимеризация соответственно описывается следующим уравнением в безразмерных параметрах \*:

$$A[X]/[M] = (k_r/k_X)/(k_{t_{MX}}/k_{t_{MM}}) + B \sqrt{k_{df}[I] k_{t_{MM}}}/(k_X [M]), \quad (10)$$

где

$$A = \theta/2[\sqrt{1+\theta(1-\gamma^2)/\gamma^2} - 1]; \quad (11)$$

$$B = \gamma \sqrt{1+\theta(1+\gamma^2)/\gamma^2} \quad (12)$$

и

$$\theta = 4k_{t_{MM}}k_{t_{XX}}/k_{t_{MX}}^2; \quad (13)$$

[X], [M] и [I] — концентрации ингибитора (МП), мономера и инициатора соответственно, моль/л.

Обработка данных табл. 1 построением зависимости A[X]/[M]—B/[M] для различных  $\theta$  показывает, что эта зависимость справедлива при  $\theta=1$  (рис. 3). Из рисунка определяем, что  $(k_r/k_X)/(k_{t_{MX}}/k_{t_{MM}})=0$  и  $(\sqrt{k_{df}[I] k_{t_{MM}}})/k_X=0,69$ . Подставляя значения  $k_d=8,4 \cdot 10^{-5}$  сек<sup>-1</sup>,  $f=0,5$ ,  $[I]=1,74 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $k_{t_{MM}} 2 \cdot 10^7$  л/моль·сек, получаем  $k_X=5,5$  л/моль·сек.

МП является плохим растворителем для ПММА и вследствие этого в процессе полимеризации растущие полимерные цепи, благодаря сжатию в клубки, изолируются друг от друга, что должно затруднять обрыв по (9а). Можно предположить, что в такой системе  $k_{t_{MM}}$  зависит от концентрации МП. Для оценки этого эффекта в нашем случае, когда  $\theta=1$  и  $k_r=0$ , запишем уравнение для обратной приведенной скорости полимеризации

$$[M]/w = [(k_X [X])/(2k_{df}[I] k_p)] + (\sqrt{k_{t_{MM}} \varphi})/(k_p \sqrt{k_{df}[I]}), \quad (14)$$

где  $\varphi=F([MP])$  ( $\varphi=1$  при  $[MP]=0$ ). О виде функции  $\varphi$  можно судить по характеру зависимости  $[M]/w$  от  $[MP]$ : если  $\varphi=1$  ( $k_{t_{MM}}=\text{const}$ ), то эта зависимость должна быть прямолинейной; если  $\varphi=F([MP])$ , то можно вычислить эту функцию, используя обстоятельство, что при  $[MP] \rightarrow 0$   $d([M]/w)/d([MP])=k_X/(k_{df}[I] k_p)$ .

\* Уравнение (10) тождественно известному уравнению Кайса [11]. Однако применение (10) предпочтительно, так как в него не входит абсолютное значение скорости полимеризации, а лишь значение  $\gamma$ . Кроме того, значения А и В, нами застабилированы, что существенно упрощает расчеты (см. Сб. «Карбоцепные полимеры», «Наука», 1975).

На рис. 4 представлена зависимость экспериментальных значений  $[M]/w$  от  $[MП]$  (табл. 1), свидетельствующая о том, что  $k_{i\text{ММ}}$  при малых степенях превращения не зависит от  $[MП]$  и позволяет определить из отсечения на оси ординат значение отношения  $(\sqrt{k_{i\text{ММ}}})/(k_p \sqrt{k_{df} [I]}) = 1,71 \cdot 10^4$ , а из угла наклона  $-k_z/(2k_{df}[I]k_p) = 1,21 \cdot 10^4$ ; соответственно  $(\sqrt{k_{df} [I]} k_{i\text{ММ}})/k_x = 0,71$ , что находится в хорошем согласии с полученным выше значением этого же соотношения по уравнению (10).

При вулканизации каучуков олигомерами метакрилового ряда существенным является вопрос о механизме сшивки. Исходя из вышеприведенной схемы, к сшивке могут приводить следующие реакции: инициирование цепи по (5б), регенерация цепи на аллильном радикале по (8) и обрыв

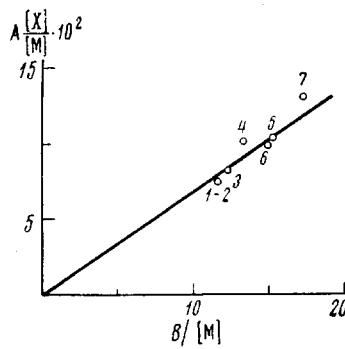


Рис. 3

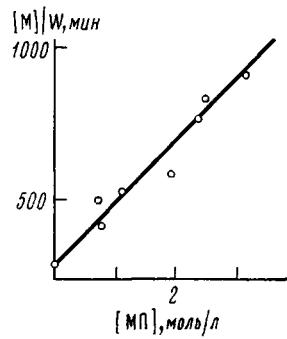


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость параметра  $A[X]/[M]$  от  $B/[M]$  (данные табл. 1, рассчитанные по уравнению (10); номера точек соответствуют номеру в табл. 1)

Рис. 4. Зависимость обратной величины приведенной скорости полимеризации  $[M]/w$  от концентрации  $[MП]$  (по данным табл. 1)

цепи по (9б) в том случае, если он протекает по механизму присоединения, а не диспропорционирования. В результате реакций (8) и (9б) в условиях модельной реакции должен образоваться ПММА с концевыми звеньями МП, содержащими двойную связь.

Нами был применен специальный метод обнаружения двойных связей фрагментов МП в полимере. Известно, что *n*-ДНБ легко реагирует по двойной связи МП, как со звеньями полизопропена с образованием соответствующего димера [10]. Обработка *n*-динитробензолом ПММА, полученного в присутствии МП и содержащего двойные связи последнего, должна привести к увеличению молекулярной массы полимера. Данная методика весь-

Таблица 2

Значения средней степени полимеризации  $\bar{P} \cdot 10^{-3}$  для ПММА в системах с 15 вес. % МП и 20 вес. % бензола на различных глубинах превращения ( $50^\circ, [I]=0,5$  вес. % ДПД)

Состав системы	$\bar{P} \cdot 10^{-3}$ при глубине превращения, %							$\Gamma_{\text{КОН.}} \cdot \%$
	10	20	30	40	50	65	80	
MMA + бензол	0,74	0,72	0,69	1,86	2,22	1,83	2,17	1,20
MMA + МП	0,51	—	0,55	—	1,05	1,00	1,12	0,96
MMA + МП после обработки <i>n</i> -ДНБ	0,55	—	0,64	—	0,99	0,98	1,03	0,88

ма чувствительна и позволяет обнаружить двойные связи МП, если хотя бы 20% макромолекул содержат по одному звену МП.

Результаты нашего эксперимента показывают (табл. 2), что ПММА, полученный в присутствии 15 вес. % МП, практически не содержит двойных связей. Это подтверждает полученный нами результат по уравнению (10)  $k_r=0$ , а обрыв по (9б), очевидно, протекает преимущественно диспропорционированием.

Отделение Института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
18 VII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Химич. пром-сть, № 12, 12; A. A. Берлин, А. С. Кузьминский, С. Н. Аркина, Каучук и резина, 1969, № 6, 9.
  2. C. H. Bamford, P. R. Morris, Makromolek. Chem., 87, 73, 1965.
  3. Ю. К. Юрьев, Практические работы по органической химии, Изд-во МГУ, 1961, стр. 47.
  4. Г. В. Королев, З. А. Карапетян, Пласт. массы, 1965, № 11, 51.
  5. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963, стр. 446.
  6. C. G. McCurdy, K. J. Laidler, Canad. J. Chem., 42, 818, 1964.
  7. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 140
  8. P. W. Allen, G. Ayrey, C. G. Moore, J. Polymer Sci., 46, 55, 1959.
  9. J. Scanlan, Trans. Faraday Soc., 50, 756, 1954.
  10. J. Flory, Industr. and Engng. Chem., 38, 500, 1946.
  11. J. L. Kice, J. Amer. Chem. Soc., 76, 6274, 1954.
-