

УДК 541.(64+515) : 547.39

О РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОГО ИНИЦИРОВАНИЯ  
В СРЕДЕ МОНОАКРИЛАТОВ

*А. И. Малахов, В. Д. Сухов, Г. В. Королев,  
М. М. Могилевич, И. В. Голиков*

Величины констант скоростей инициирования ДАК определены двумя ингибиторными методами в среде метакрилатов, акрилатов и их растворах. Показано, что введение различных по полярности растворителей в эфиры метакриловой кислоты влияет на величину константы скорости инициирования. Полученные результаты объяснены, исходя из предложенной модели жидкого состояния метакрилатов, учитывающей межмолекулярное взаимодействие. В среде дифильных мономеров, где может реализоваться два типа межмолекулярных взаимодействий — полярное и распределенное, введение селективного растворителя, имеющего сродство лишь к одному из центров взаимодействия, должно приводить к изменению типа упаковки всего ансамбля молекул — к более рыхлому или, наоборот, к более плотному. Такое изменение плотности упаковки молекул, очевидно, оказывает влияние на подвижность инициирующего радикала, что находит свое отражение на зависимости константы скорости инициирования от концентрации мономера.

В предыдущем сообщении [1] было показано, что для полифункциональных метакрилатов и их растворов характер изменения величин констант скоростей инициирования  $k_i$  может быть интерпретирован в предположении, что структура жидкого состояния оказывает влияние на элементарный акт процесса радикального инициирования. По исследованию механизма этой реакции и определению эффективности инициирования  $f$  в среде таких мономеров, как метилметакрилат (ММА), стирол и др. [2—4], существует довольно обширный материал. В работах [2—4] отмечается, что величина  $f$  не зависит от природы мономера, его вязкости и температуры и для ДАК  $f \approx 0.5$ . Однако имеются отдельные указания [5], что величина эффективности инициирования не остается постоянной в гомологическом ряду алкилметакрилатов от MMA до нонилметакрилата (НМА).

В настоящей работе на примере свободно-радикального распада ДАК в среде MMA, бутилметакрилата (БМА), НМА, цетилметакрилата (ЦМА) и метилакрилата (МА), бутилакрилата (БА), нонилакрилата (НА) изучено влияние реакционной среды на эффект инициирования. Параметром, характеризующим эффективность инициирования, служила величина  $k_i$ , поскольку, как показывает проведенный анализ большого числа публикаций [6], значение константы скорости распада ДАК в жидких средах с точностью до 30% не зависит от свойств реакционной среды. В этом случае характер зависимости  $k_i$  и  $f$  одинаков.

В качестве растворителей использовали гептан, хлорбензол и ацетонитрил. Физические характеристики и методика очистки мономеров, ДАК и гидрохинона аналогичны приведенным ранее [7—9]. Определение констант скоростей инициирования проводили ингибиторным методом по длительности периода индукции с гидрохиноном [10]. Одним из осложнений в данном методе могло бы быть образование комплекса гидрохинона с ацетонитрилом и мономерами, искажающее величину периода индукции.

Однако в наших экспериментах наблюдалась линейная зависимость длительности индукционного периода от концентрации ингибитора, что практически исключало влияние комплексообразования. В некоторых случаях константа скорости инициирования была определена по скорости расходования ингибитора — 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила \* по методике [1, 10].

#### Значения макроразмера для некоторых эфиров метакриловой и акриловой кислот

| Мономеры | $\eta_{\text{макро}}$ (см <sup>2</sup> /г) при $T$ , °C |      |      |      |      |      |       |      | $E_1$     | $E_2$ |
|----------|---|------|------|------|------|------|-------|------|-----------|-------|
|          | 20  | 30   | 40   | 50   | 60   | 70   | 80    | 90   | ккал/моль |       |
| MMA      | 0,40  | 0,36 | 0,32 | 0,30 | 0,28 | —    | 0,239 | —    | 1,83      | 1,46  |
| BMA      | 0,98  | 0,84 | 0,73 | 0,66 | 0,55 | 0,52 | —     | —    | 2,84      | 2,30  |
| ЦМА      | 9,34  | 6,80 | 5,32 | 4,25 | 3,32 | 2,77 | 2,32  | 1,94 | 5,02      | 4,34  |
| МА       | 0,52  | 0,46 | 0,42 | 0,38 | 0,34 | —    | —     | —    | 1,87      | —     |
| БА       | 0,96  | 0,78 | 0,69 | 0,60 | 0,54 | 0,49 | 0,44  | —    | 2,98      | 2,38  |
| НА       | 2,58  | 2,04 | 1,68 | 1,40 | 1,20 | 1,04 | 0,90  | 0,70 | 3,88      | 3,34  |

П р и м е ч а н и е.  $E_1$  и  $E_2$  — значения энергий активации вязкого течения мономеров в интервале температур 20—40 и 60—80° соответственно. Границы изменения  $E_1$  и  $E_2$  лежат в пределах  $\pm 0,2$  ккал/моль, точность значений  $\pm 5\%$ .

В таких же условиях измерена макроразмера  $\eta_{\text{макро}}$  (таблица) с помощью капиллярного вискозиметра типа ВШЖ-3 [11]. Для мономеров метакрилового ряда методом парамагнитного зонда [12] в диапазоне температур —50—+20° измерена вращательная подвижность и рассчитаны величины микроразмера  $\eta_{\text{микро}}$ :

$$\text{для MMA } -1/\eta_{\text{микро}} = (2,5 \pm 0,4) \cdot 10^7 \cdot \exp(-6100 \pm 600/RT);$$

$$\text{для BMA } -1/\eta_{\text{микро}} = (1,0 \pm 0,1) \cdot 10^7 \cdot \exp(-6100 \pm 500/RT);$$

$$\text{для ЦМА } -1/\eta_{\text{микро}} = (6,9 \pm 0,6) \cdot 10^5 \cdot \exp(-6000 \pm 800/RT).$$

В качестве зонда использован 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид, очищенный перекристаллизацией из гексана.

Анализ полученных результатов показывает отсутствие тривиальной корреляции между  $k_i$  и  $\eta_{\text{макро}}$ . Так, например, при переходе от MMA к ЦМА  $k_i$  при 40° [7] падает в 4 раза, а  $\eta_{\text{макро}}$  увеличивается в 16 раз (таблица), в то время как, согласно уравнению Стокса [13], величина  $k_i$  должна уменьшиться в 8 раз. Аналогичная картина наблюдается и в случае акрилатов [9]. С увеличением температуры разница в  $k_i$  нивелируется ( $k_{\text{MMA}}/k_{\text{ЦМА}} = 1,3$  при 80° [7]), а вязкость различается в 10 раз (таблица).

Сравнение измеренных величин микроразмера показывает, что  $\eta_{\text{микро}}$  примерно в 20—40 раз ниже  $\eta_{\text{макро}}$  при 20°. Такое существенное различие в величинах микро- и макроразмера для низкомолекулярных жидкостей имеет место в случае их структурирования [14]. Об этом свидетельствует наличие перегиба на Аррениусовой зависимости макроразмера (таблица) [15]. К выводу о высокой структурированности метакрилатов приходят также авторы работ [16—20].

Естественно, что микроструктура каждого мономера и растворителя отличается типом структуры и плотностью упаковки. Изменение типа упаковки под действием температуры или растворителя должно влиять на такие параметры, как  $\eta_{\text{микро}}$  и  $k_i$ , как это было показано в [1]. В данной работе для объяснения экстремальной зависимости  $k_i$  от состава (рис. 1, 2) и влияния природы растворителя на характер зависимости мы вынуждены были усложнить модель, предложенную ранее в работе [1], введя в нее межмолекулярное взаимодействие, определяющее тип упаковки в растворе. Такая модель позволила нам не только объяснить экст-

\* Предварительными опытами было показано, что иминоксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила не реагирует ни с растворителями, ни с мономерами в исследуемом интервале температур.

ремальную зависимость, но и предсказать характер изменения  $k_i$  при использовании растворителя той или иной природы.

Молекулы мономеров акрилового и метакрилового рядов обладают дифильностью, наиболее хорошо выраженной у высших гомологов [16] (полярная акриловая группа и неполярная углеводородная цепочка). Таким образом, в исходных молекулах может реализоваться упаковка, характерная для двух типов взаимодействия: полярного (локальное взаимодействие) и распределенного (дисперсионные силы между углеводородными цепочками). Каждый тип упаковки обусловливает соответствующие диффузионные затруднения на стадии выхода инициирующего радикала из «клетки», что должно проявляться в изменении значения  $k_i$ .

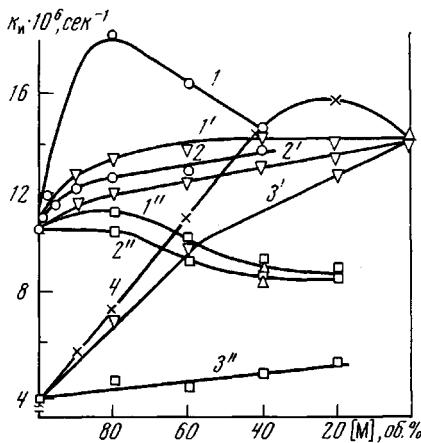


Рис. 1

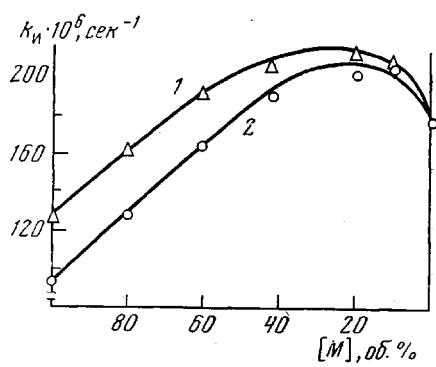


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $k_i$  ДАК для ММА (1, 1', 1''), БМА (2, 2', 2'') и ЦМА (3, 3', 3'') от концентрации мономеров в ацетонитриле (1, 2), хлорбензоле (1', 2', 3') и гептане (1'', 2'', 3'') при 60°; 4 — ЦМА+8% ацетонитрила+хлорбензол

Рис. 2. Зависимость  $k_i$  ДАК для НА (1) и ЦМА (2) в хлорбензоле от концентрации мономеров при 80°

Так, при переходе от ММА к ЦМА величина константы скорости инициирования ДАК уменьшается в 2,5 раза (рис. 1). Аналогичное явление наблюдается при использовании других инициаторов, например, дициклогексилпероксидикарбоната (ЦПК) и перекиси бензоила (ПБ) [16, 17]. В этом же ряду метакрилатов эффективность инициирования падает в ЦМА до 0,06 для ЦПК [16] и 0,14 для ПБ [17] при 30°. Введение селективного растворителя, имеющего сродство лишь к одному из центров взаимодействия (полярному или неполярному), должно приводить к изменению типа упаковки всего ансамбля молекул — к более рыхлому или, наоборот, к более плотному. В зависимости от этого на кривой  $k_i$  — состав будет наблюдаться максимум или минимум.

На рис. 1 представлена зависимость  $k_i$  от состава для ММА, БМА и ЦМА в гептане, хлорбензоле и ацетонитриле. В случае ММА в основном имеет место полярное взаимодействие по эфирной группе; введение сильно полярного ацетонитрила, вероятно, приводит к нарушению этого взаимодействия за счет сольватации центров взаимодействия и, как следствие, к более рыхлой упаковке. Менее полярный хлорбензол имеет меньшее сродство к полярным центрам взаимодействия, что находит свое отражение в уменьшении максимума и предельного значения  $k_i$ \*. Введе-

\* За счет нарушения слабых дисперсионных взаимодействий, не вносящих существенного собственного вклада в межмолекулярное взаимодействие и лишь препятствующих полной реализации полярных взаимодействий.

ние неполярного гептана приводит к большей локализации полярных взаимодействий и образованию более плотной упаковки, а на кривой  $k_{ii}$  — состав появляется минимум (кривая 1''). У БМА увеличение размера алкильного заместителя приводит к возрастанию собственного вклада дисперсионных взаимодействий и к реализации уже двух типов межмолекулярного взаимодействия. Поэтому добавление ацетонитрила не приводит к заметному разрыхлению упаковки (кривая 2), по-видимому, из-за компенсации нарушения полярных взаимодействий за счет усиления локализации неполярных \*. Гептан разрушает лишь неполярное взаимодействие, но зато, по-видимому, настолько сильно локализует полярное, что упаковка становится более плотной (как и в случае MMA). Хлорбензол, имеющий промежуточную полярность, не обладает ни селективным, ни сильно выраженным сольватирующим действием (кривые 1', 2'). Еще более резко проявляется влияние алкильного заместителя на примере ЦМА. Этот мономер с ацетонитрилом не смешивается; хлорбензол незначительно разрыхляет упаковку, а введение гептана не приводит к появлению более плотной упаковки (см. сноску) в отличие от MMA и БМА.

На основании изложенного выше в рамках предложенной модели жидкого состояния мономеров очевидно, что наибольший разрыхляющий эффект может быть получен при добавлении комбинации двух растворителей, сольватирующих центры взаимодействия сразу обоих типов. С целью проверки этого предположения к ЦМА была добавлена смесь ацетонитрила и хлорбензола (рис. 1, кривая 4), при этом на зависимости  $k_{ii}$  — состав появился максимум, а предельное значение  $k_{ii}$  в пределах ошибки эксперимента стало близко к значению  $k_{ii}$  для MMA в ацетонитриле (максимальное значение  $k_{ii}$ , наблюдающееся для предельно рыхлой упаковки жидкости). Максимальное значение константы скорости инициирования могло бы, по-видимому, быть получено заменой хлорбензола еще менее полярным растворителем — гептаном. Однако такую замену оказалось невозможным осуществить на практике, поскольку ЦМА не совмещается со смесью ацетонитрил — гептан.

Изменение типа и плотности упаковки можно также получить, варьируя температуру опыта. Так, при  $80^\circ$  зависимость  $k_{ii}$  — состав для случая НА и ЦМА в хлорбензоле носит экстремальный характер, чего не наблюдается при более низкой температуре (рис. 2).

Ярославский политехнический  
институт  
Отделение института химической  
физики АН ССР

Поступила в редакцию  
7 V 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Малахов, В. Д. Сухов, Г. В. Королев, М. М. Могилевич, И. В. Голиков, Высокомолек. соед., A18, 1460, 1976.
2. B. Baysal, A. V. Tobolsky, J. Polymer. Sci., 8, 529, 1952.
3. L. M. Arnett, J. H. Peterson, J. Amer. Chem. Soc., 74, 2031, 1952.
4. C. M. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, Trans. Faraday Soc., 58, 1212, 1962.
5. S. N. Khanna, S. R. Chatterjee, U. S. Nandi, S. R. Palit, Trans. Faraday Soc., 58, 1827, 1962.
6. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», 1971.
7. М. М. Могилевич, В. Д. Сухов, Г. В. Королев, Р. Г. Кузовлева, М. А. Коршунов, Высокомолек. соед., A15, 2528, 1973.

\* Разрушение одного типа взаимодействия приводит к возрастанию кинетической подвижности молекул [21] и таким образом способствует реализации более регулярной, плотной упаковки. Такое явление, видимо, имеет место только тогда, когда молекула не обладает достаточной гибкостью для реализации оптимальной упаковки при наличии двух типов межмолекулярного взаимодействия. В этом случае компромиссная структура должна быть более рыхлой.

8. *M. M. Могилевич, B. D. Сухов, G. B. Королев*, Кинетика и катализ, *15*, 541, 1974.
  9. *B. D. Сухов, M. M. Могилевич, B. B. Харитонов*, Ж. физ. химии, *48*, 1324, 1974.
  10. *B. Ф. Цепалов, Е. М. Коцюба*, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1220.
  11. *A. Вайсбергер*, Физические методы органической химии, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1960.
  12. *A. Л. Бучаченко, A. И. Вассерман*, Стабильные радикалы, «Химия», 1973.
  13. *X. C. Багдасарьян*, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
  14. *B. P. Смирнов, T. B. Соснина, B. B. Стрюков, G. B. Королев, R. B. Виноградов*, Докл. АН СССР, *214*, 615, 1974.
  15. *П. П. Кобеко*, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.
  16. *H. A. Платэ, A. Г. Пономаренко*, Высокомолек. соед., *A16*, 2635, 1974.
  17. *Д. Харди, K. Ниграи, H. Федорова, Г. Ковач*, Высокомолек. соед., *4*, 1872, 1962.
  18. *P. Бориславович, С. Иванович, Д. Косанович*, Гласник Хем. дружт, Белград, *35*, 419, 1970.
  19. *R. Borisavlevic, S. Ivanovic, D. Kasanovic*, Hemijnska Industr., Jugoslavija, *26*, 45, 1972.
  20. *P. E. Легчунец*, Изв. АН КазССР, серия химич., 1975, № 2, 35.
  21. *Ф. X. Джайл*, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968.
-