

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАДИКАЛЬНОЙ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА,
МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И НЕКОТОРЫХ СОЛЕЙ
МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ
ЯМР**

***В. П. Прокопьев, Б. И. Утэй, Л. Х. Хазрятова,
Е. В. Кузнецов***

Кинетику радикальной сополимеризации метилметакрилата (ММА), метакриловой кислоты (МАК) и солей МАК ранее изучали дилатометрическим, полярографическим [1, 2] методами. Поведение этой системы освещено недостаточно. С целью более полного исследования подобных тройных систем мы, наряду с изучением эксплуатационных свойств сополимеров, обратились к рассмотрению вопросов кинетики сополимеризации импульсным методом ЯМР.

ММА и МАК очищали по известной методике [1]. Соли МАК получены взаимодействием МАК с углекислыми солями металлов. Во всех солях содержание двойных связей, определенное бромид-броматным методом [3], составляло более 97,5%. ДАК очищали перекристаллизацией из ацетона. Полимеризацию образцов проводили в запаянных ампулах диаметром 12 мм при температуре 60°. Термостатирование осуществляли непосредственно в измерительной ячейке ЯМР-релаксометра с точностью $\pm 1^\circ$. Когда реакцию проводили в отсутствие кислорода, образцы предварительно вакуумировали. Для измерения величины времени спин-решеточной релаксации T_1 использовали методику, описанную в работе [4]. Содержание полимера в процессе полимеризации определяли методом ЯМР [5, 6].

Весовые соотношения MMA : МАК всегда брали 9 : 1, что отвечает оптимальным механическим и оптическим характеристикам сополимера [7]. Концентрация ДАК составляла 0,1% от веса реакционной смеси мономеров. В качестве третьего сомономера применяли соли МАК металлов Bi, Ba, Na.

Характерной особенностью ядерной магнитной релаксации в процессах радикальной полимеризации виниловых мономеров является наличие двух времен спин-решеточной релаксации T_1 , обусловленное различной молекулярной подвижностью полимерных цепей и незаполимеризованного мономера [6, 8]. Обычно время T_1 полимера на два-три порядка меньше T_1 мономера. Это обстоятельство дает возможность определить конверсию мономера и обоих времен T_1 (вследствие разделения амплитуды сигнала после 90-градусного импульса на части, пропорциональные количествам атомов водорода в полимере и мономере).

На рис. 1 представлены зависимости T_1 мономера и конверсии от времени течения реакции в присутствии 1% Na—МАК. При наличии в образце атмосферного кислорода на начальной стадии реакции происходит увеличение T_1 (кривая 3), причем за этот период образование полимера экспериментально не обнаруживается. После достижения временем спин-решеточной релаксации своего максимального значения происходит его плавное уменьшение, и разделение амплитуды сигнала дает возможность фиксировать возрастание содержания полимера. Эти особенности всегда проявляются в процессах радикальной полимеризации виниловых мономеров [9] и объясняются следующим образом. Молекулярный кислород, растворенный в мономере, парамагнитен и укорачивает T_1 [10]. В этом случае вклад парамагнитных центров $1/T_{1\text{ ион}}$ в скорость спин-решеточной релаксации определяется из выражения

$$1/T_1 = 1/T_{10} + 1/T_{1\text{ ион}},$$

где T_1 и T_{10} — соответственно времена релаксации в присутствии и отсутствие кислорода; $1/T_{1\text{ ион}}$ — вклад парамагнитных ионов, величина, прямо пропорциональная их концентрации.

В процессе ингибиования кислород присоединяется к полимерным радикалам [11], и T_1 возрастает. Максимальное значение T_1 близко к величине времени спин-решеточной релаксации вакуумированных образцов, что свидетельствует о практически полном расходовании несвязанного кислорода. В дальнейшем уменьшение T_1 происходит вследствие возрастания вязкости полимеризующейся среды и уменьшения концентрации мономера. В случае вакуумированного образца уменьшение T_1 происходит с самого начала реакции (кривая 1), а индукционный период не наблюдается.

Нетрудно видеть, что измерение T_1 дает возможность контролировать изменение относительного содержания свободного кислорода в период ин-

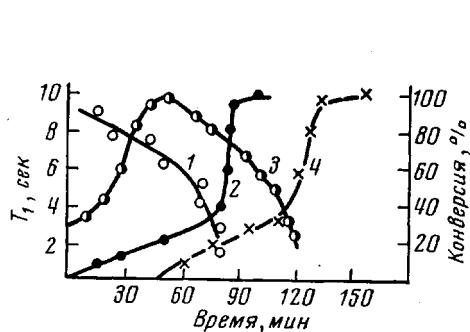


Рис. 1

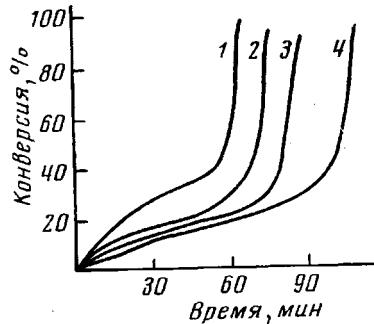


Рис. 3

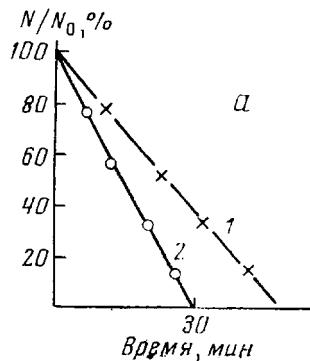


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость T_1 (1, 3) и конверсии (2, 4) от времени в присутствии 1% Na — МАК: 1, 2 — без кислорода, 3, 4 — в присутствии кислорода

Рис. 2. Изменение относительного содержания несвязанного кислорода во времени (а) и T_1 (б) от времени реакции в присутствии 3% (1) и 2% (2) Ba — МАК

Рис. 3. Зависимость конверсии от времени в присутствии 1% солей: 1 — Bi — МАК, 2 — Ba — МАК, 3 — Na — МАК, 4 — в отсутствие соли

гибиования. На рис. 2, а представлены зависимости изменения относительного содержания свободного кислорода (N и N_0 — текущая и начальная концентрации O_2) в образцах, содержащих 3% Ba — МАК и 2% Ba — МАК. Видно, что концентрация несвязанного кислорода убывает со временем по линейному закону; это хорошо согласуется с известными представлениями о процессах полимеризации при наличии эффективных ингибиторов [11].

Интересно заметить, что длительность индукционного периода зависит от концентрации вводимой соли. Такая зависимость при различных содержаниях Ba — МАК приведена на рис. 2, б. Аналогичное влияние концентра-

ции соли $\text{Na}-\text{МАК}$ на величину индукционного периода обнаружено полярографическим методом в работе [1].

Нами были исследованы процессы сополимеризации в присутствии различных солей МАК. Полученные кинетические кривые показаны на рис. 3; как видно, наличие солей заметно ускоряет процесс полимеризации, причем во всех случаях максимальная глубина превращения составляет не менее 95–96%. Ускоряющее действие солей зависит от металла, и по своей активности они располагаются в ряд: $\text{Bi} > \text{Ba} > \text{Na}$.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
11 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Кузнецов, Л. А. Богоявленская, Высокомолек. соед., 7, 259, 1965.
2. С. М. Кочергин, Б. П. Барабанов, Высокомолек. соед., 4, 1210, 1962.
3. Методы анализа акрилатов и метакрилатов, «Химия», 1972, стр. 66.
4. В. П. Прокопьев, П. Г. Тишков, Труды Казанского хим.-техн. ин-та, 36, 231, 1967.
5. В. П. Прокопьев, А. В. Косточки, А. Д. Шестакова, П. Н. Тишков, Труды Казанского хим.-техн. ин-та, 34, 354, 1965.
6. А. И. Шрейберт, А. П. Хардин, П. Г. Тишков, В. П. Прокопьев, А. Д. Шестакова, Высокомолек. соед., Б9, 517, 1967.
7. Б. И. Утэй, Б. М. Зуев, Л. Х. Ахметгалиева, Е. В. Кузнецов, Труды Казанского хим.-техн. ин-та, 56, 130, 1975.
8. G. Bonera, P. De Stefano, A. Rigamonti, J. Chem. Phys., 37, 1226, 1962.
9. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
10. А. Леше, Ядерная индукция, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 307.
11. П. Г. Тишков, В. П. Прокопьев, А. Д. Шестакова, А. В. Косточки, Труды Казанского хим.-техн. ин-та, 36, 574, 1967.

УДК 541.64(233+462.8)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭФИРОВ АЦЕТИЛЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АМИНОВ

А. Г. Смирнов, А. Г. Филимошкин, Ю. Г. Кряжев

Полимеризация ацетиленовых производных представляет интерес в связи с получением полимеров с системой сопряженных связей (ПСС), обладающих комплексом характерных свойств. Однако проведение процессов термической и инициированной полимеризации сталкивается с рядом трудностей из-за высоких температур. Так, диметиловый (ДМЭ) и диэтиловый эфиры ацетилендикарбоновой кислоты (ДЭЭ) не полимеризуются под действием инициаторов радикальных реакций при $130-140^\circ$, но они могут быть заполимеризованы без инициатора при $180-300^\circ$ за 10–15 час. с выходом 30%.

В работе [1] была показана возможность использования донорно-акцепторных комплексов для активации ацетиленовой связи. Используя этот принцип активации тройной связи, мы показали, что в присутствии аммиака и различных аминов происходит активация молекул ДМЭ и ДЭЭ, что влечет за собой понижение суммарной энергии активации образования ПСС и повышение выхода продуктов до 85–99% [2]. Ниже приведены некоторые результаты этих исследований.

Исходные ДМЭ и ДЭЭ получали по методу [3]; чистота мономеров по данным ГЖХ составляла 99,8%. В качестве аминов использовали пиридин, 2,6-диметилпиридина, триэтиламин, трибутиламин и N,N-диметиланилин, которые очищали по общепринятой методике [4].