

7. Г. В. Виноградов, Н. В. Прозоровская, Пласт. массы, 1964, № 5, 50.
  8. Ю. Г. Яновский, А. Я. Малкин, Сб. Успехи реологии полимеров, 1970, стр. 52.
  9. А. Я. Малкин, О. Ю. Сабсай, Г. Ж. Жангерева, М. П. Забугина, Г. В. Виноградов, Механика полимеров, 1977, 519.
  10. А. Я. Малкин, Л. П. Браверман, Е. П. Плотникова, В. Г. Куличихин, Высокомолек. соед., А18, 2596, 1976.
- 

### METHOD OF THE COMPLEX INVESTIGATION OF POLYMER REOLOGICAL PROPERTIES

*Vinogradov G. V., Malkin A. Ya., Plotnikova E. P.,  
Konstantinov A. A., Krasheninnikov S. K., Kulapov A. K.,  
Bogomolov V. M., Shakhray A. A., Rogov B. A.*

#### Summary

The device for complex investigation of polymer viscoelastic properties in continuous and harmonic shearing resilience conditions was described. The main scheme of the device, its technical features and the typical examples of the determination of polymer rheological characteristics are given.

УДК 541(64+127):542.952

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ОТДЕЛЬНЫХ СТАДИЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ДИМЕТАКРИЛОВЫХ ЭФИРОВ ИНГИБИТОРНЫМ МЕТОДОМ

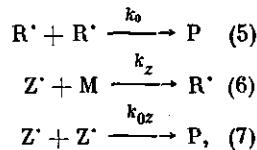
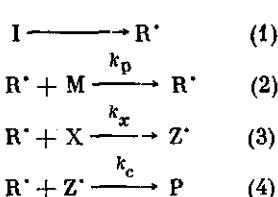
*Творогов Н. Н., Кондратьева А. Г.*

При 50° изучена полимеризация диметакрилового эфира олиготетраметиленгликоля с  $M=600$  в присутствии ДАК и бензохинона. Простым методом из сопоставления скоростей ингибиции и неингибиции полимеризации оценены значения констант скоростей роста и обрыва цепей. Найдено, что  $k_p \approx 400$ ,  $k_o \approx 7 \cdot 10^4$  л./моль·сек, что указывает на диффузионный контроль реакции обрыва цепей с самого начала реакции до момента гелеобразования. Полученные результаты сопоставлены со значениями  $k_o$  для других олигоэфирокрилатов.

Теоретические основы и методические трудности оценки констант скоростей отдельных стадий процесса радикальной полимеризации общизвестны [1].

В данной работе на примере полимеризации метилметакрилата (ММА) и диметакрилового эфира олиготетраметиленгликоля с молекулярной массой 600 (МТМГ-600) рассмотрена возможность оценки констант скоростей роста и обрыва цепей путем сопоставления скоростей ингибиции  $v_x$  и неингибиции  $v_o$  полимеризации.

**Основы метода.** В общем виде кинетика ингибиции полимеризации винильных соединений рассмотрена Кайсом [2]. Для схемы брутто-процесса



наиболее полно учитывающей обрыв кинетических цепей, было получено уравнение

$$\frac{\Phi^2[X]}{1-\Phi^2} \left[ 1 + \sqrt{1 + \frac{C(1-\Phi^2)}{\Phi^2}} \right] = \frac{k_p v_x}{k_o k_x [M]} \sqrt{1 + \frac{C(1-\Phi^2)}{\Phi^2}} + \frac{k_o k_z [M]}{k_c k_x}, \quad (8)$$

где  $\Phi = v_x/v_0$ ;  $C = 2k_0k_{0z}/k_c^2$ ;  $[M]$  и  $[X]$  — концентрации мономера и ингибитора;  $k_p$ ,  $k_z$ ,  $k_c$  — константы скоростей реакции роста цепей, взаимодействия растущего радикала  $R^\cdot$  с молекулами ингибитора и регенерации кинетических цепей;  $k_0$ ,  $k_{0z}$  и  $k_c$  — константы скоростей обрыва кинетических цепей при парном взаимодействии радикалов  $R^\cdot$ , радикалов ингибитора  $Z^\cdot$  и при взаимодействии их друг с другом.

Очевидно, что используя ингибитор с известной по отношению к радикалу мономера реакционной способностью и строя по экспериментальным данным  $\Phi$  прямолинейную зависимость в координатах

$$\frac{v_x}{[M]} \sqrt{1 + \frac{C(1-\Phi^2)}{\Phi^2}} \quad \text{и} \quad \frac{\Phi^2[X]}{1-\Phi^2} \left[ 1 + \sqrt{1 + \frac{C(1-\Phi^2)}{\Phi^2}} \right], \quad (9)$$

можно оценить значения  $k_p$ ,  $k_0$  и  $C$ .

Практическое использование этого точного уравнения связано с двумя трудностями. Во-первых, оно содержит чаще всего неизвестный определитель  $C$ , и, следовательно, прямолинейная зависимость экспериментальных данных, удобная для оценки отношения  $k_p/k_0$  и  $C$ , может быть найдена только методом последовательных приближений (подбором значений  $C$ ). Во-вторых, уравнение (8) и соответствующее ему графическое изображение экспериментальных данных в силу характера координат (9), где  $\Phi < 1$ , чрезвычайно чувствительно к ошибкам эксперимента. Требуется исключительно высокая точность оценки  $\Phi$ , на что обращал внимание и Кайс [2], чтобы результаты эксперимента можно было представить в удобной экстраполяционной форме. Последнее замечание особенно важно при изучении мономеров и олигомеров, характеризующихся сильно меняющейся скоростью полимеризации (автоускорением, автоторможением) и для которых свойственна более высокая ошибка в оценке скорости реакции, определение которой основано обычно на графическом дифференцировании зависимости «глубина превращения — время». Поэтому целесообразно рассмотреть частные, более простые случаи.

Примем во внимание, что перекрестный обрыв в большинстве случаев является более предпочтительным, чем обрыв кинетических цепей по реакции (7) [2]. Кроме того, хорошо известно, что в некоторых случаях, например при ингибированной полимеризации метакриловых эфиров бензохиноном или фурфурилidenмалононитрилом, скорость регенерации радикалов  $Z^\cdot$  по реакции (6) при умеренных температурах мала [2]. Следовательно, в этих случаях можно ожидать, что вместо полного уравнения (8) для практической оценки значений  $k_p/k_0$  или  $k_0$  достаточно использовать более простые и менее чувствительные к ошибкам эксперимента выражения. Действительно, из схемы реакций (1) — (5) для характеристики зависимости порядка реакции  $n$  по инициатору от концентрации инициатора и ингибитора имеем [3—5]:

$$\frac{n-n^2}{(n-0,5)^2} = \frac{4v_x k_0}{(\mu k_x [X])^2}, \quad (10)$$

где  $\mu$  — число кинетических цепей, обрываемых молекулой ингибитора,  $v_x$  — скорость инициирования.

Принимая во внимание, что в этом случае  $n=1/(1+\Phi^2)$ ,  $v_x=v_0^2 k_0 / k_p^2 [M]^2$ , уравнение (10) можно записать и в другой, более удобной форме

$$\frac{\Phi}{1-\Phi^2} = \frac{(v_x k_0)^{1/2}}{\mu k_x [X]} \quad (11)$$

или

$$\frac{\Phi}{1-\Phi^2} = \frac{k_0 v_0}{\mu k_x k_p [M] [X]} \quad (12)$$

Строя график зависимости  $\Phi/(1-\Phi^2)$  от  $1/[X]$  при известных значениях  $k_x$  и  $v_x$ , из наклона прямых легко оценить значения  $k_0$  и  $k_p$ .

Достоинством уравнений (11) и (12) является то, что они позволяют обработать экспериментальные данные с учетом «реперной» точки — графики  $\Phi/(1-\Phi^2)=f(1/x; v_0/x)$  должны проходить через начало координат. В тех случаях, когда скорость реакции (6) велика, как, например, при ингибировании полимеризации метакриловых эфиров хлоранилом, использование уравнений (11) и (12) для оценки значений  $k_0$  или  $k_0/k_p$  должно приводить к завышенным результатам. Действительно, взаимодействие радикалов ингибитора с молекулой мономера уменьшает долю молекул ингибитора, участвующих в обрыве кинетических цепей. По своей сущности это равнопротивно уменьшению стехиометрического коэффициента ингибитора. Запишем уравнения (11) и (12) с учетом реакции (6). Пусть  $\alpha$  — доля радикалов  $Z^\cdot$ , которая исчезает из системы без обрыва кинетических цепей;  $\beta$  — доля  $Z^\cdot$ , участвующая в обрыве цепей по реакции (4). Тогда в соответствии со схемой реакций (1) — (6)

$$\alpha = 1/(1+k_c[R^\cdot]/k_z[M]), \quad \beta = k_c[R]/k_z[M](1+k_c[R^\cdot]/k_z[M]) \quad (13)$$

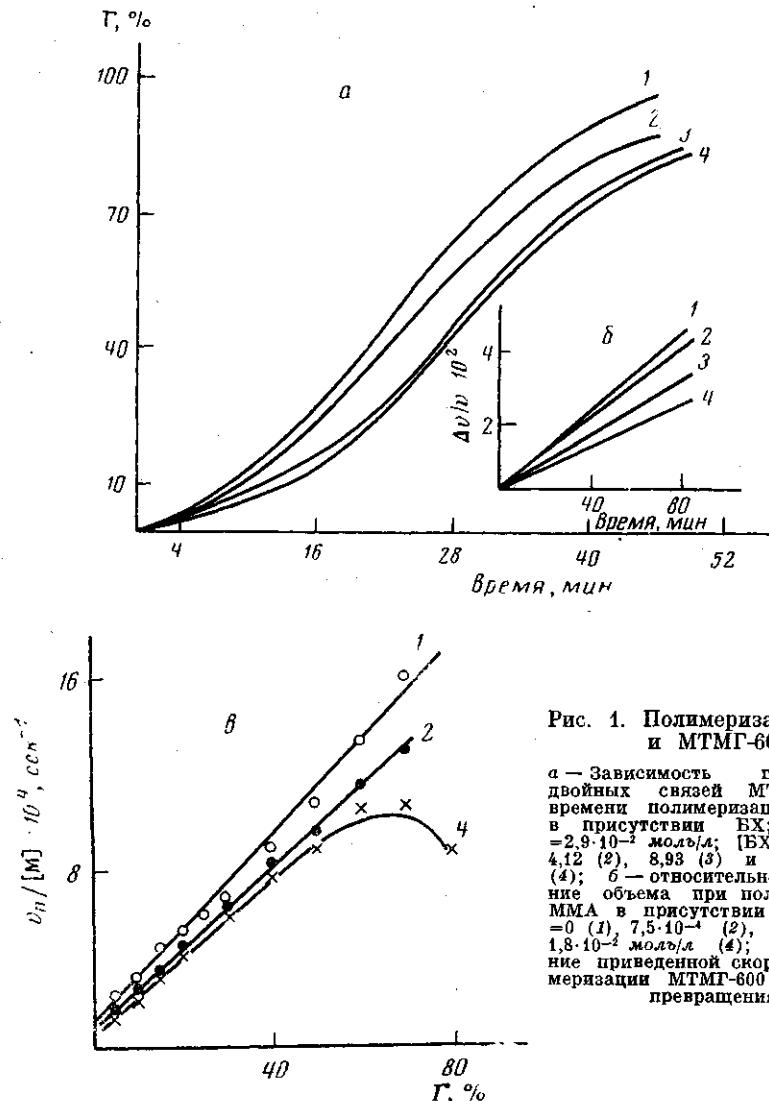


Рис. 1. Полимеризация ММА и МТМГ-600

а — зависимость превращения двойных связей МТМГ-600 от времени полимеризации при 50° в присутствии БХ; [ДАК] =  $2,9 \cdot 10^{-2}$  моль/л; [БХ] ·  $10^8 = 0$  (1),  $4,12$  (2),  $8,93$  (3) и  $44,5$  моль/л (4); б — относительное изменение объема при полимеризации ММА в присутствии ХА. [ХА] =  $0$  (1),  $7,5 \cdot 10^{-4}$  (2),  $1 \cdot 10^{-2}$  (3) и  $1,8 \cdot 10^{-2}$  моль/л (4); в — изменение приведенной скорости полимеризации МТМГ-600 с глубиной превращения

Принимая во внимание, что  $v_n = 2fk_d[I]$ , где  $f$  — эффективность инициирования, а  $k_d$  — константа скорости распада инициатора, и что при ингибитированной полимеризации  $[R'] \approx v_x/k_p[M]$ , из выражений (11) — (13) для реакций (1) — (6) получаем

$$\frac{\Phi[X]}{(1-\Phi^2)[I]^{\frac{1}{2}}} = \frac{(2fk_dk_o)^{\frac{1}{2}}}{\mu k_x} + \frac{k_p k_z [M]}{\mu k_x k_c \Phi[I]^{\frac{1}{2}}} \quad (14)$$

$$\frac{\Phi^2[X]}{(1-\Phi^2)[I]^{\frac{1}{2}}} = \frac{k_o k_z [M]}{\mu k_x k_c} + \frac{k_o}{\mu k_x k_p} \cdot \frac{v_x}{[M]} \quad (15)$$

Так как отсечение на оси ординат прямой, проведенной в координатах уравнения (14) мало, то очевидно, что для оценки  $k_p$  и  $k_o$  уравнение (15) является более практическим, чем уравнение (14). Отметим, что уравнения (11), (12), (14) и (15) являются частными случаями уравнения (8).

ММА очищали обычным способом [6]. МТМГ-600 синтезировали и очищали по методикам, описанным в работе [7]. Полимеризацию ММА проводили в вакууме после предварительной дегазации мономера в обычных стеклянных дилатометрах. МТМГ-600 полимеризовали в атмосфере аргона на термометрической установке типа УП-1 [8]. Реакцию проводили при 50°. В качестве инициатора использовали ДАК; в качестве ингибиторов — бензохинон (БХ) и хлоранил (ХА). ДАК очищали двукратной пере-

Таблица 1

Влияние ХА на полимеризацию ММА при 50°  
([ДАК]= $2,9 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $v_n=8,3 \cdot 10^{-8}$  моль/л·сек)

$[X] \cdot 10^3$ , моль/л	$\Phi$	$\frac{\Phi [X]}{(1-\Phi^2) \cdot [I]^{1/2}} \cdot 10^8$	$1/\Phi [I]^{1/2}$
0,75	0,96	53	6,1
10,0	0,69	75	8,5
18,0	0,53	78	11,1

Таблица 2

Влияние БХ на полимеризацию МТМГ-600 на начальных глубинах  
превращения при 50°  
([ДАК]= $2,9 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $v_n=3 \cdot 10^{-8}$  моль/л·сек)

Глубина превращения, %	$[X] \cdot 10^6$ , моль/л	$\frac{v_n}{[M]} \cdot 10^4$ сек <sup>-1</sup>	$\Phi$	$\frac{\Phi}{1-\Phi^2}$	$\frac{1}{[X]} \cdot 10^{-4}$ , л/моль
0	0	1,3	1,0	—	—
	4,12	$1,2 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,04$	$3,4 \pm 0,8$	2,43
	8,93	$0,8 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	$1 \pm 0,25$	1,12
	44,5	$0,5 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,2$	0,225
5	0	2,5	1	—	—
	4,12	2,0	0,82	2,5	2,43
	8,93	1,5	0,61	1,0	1,12
	44,5	1,1	0,45	0,6	0,225

кристаллизацией из метанола с последующей сушкой в вакууме; ХА и БХ очищали сублимацией.

Известно, что хлоранил и в особенности хинон являются сравнительно сильными замедлителями полимеризации метакриловых эфиров [2, 9]. Отношение  $k_x/k_p$ , характеризующее скорость расходования этих ингибиторов с глубиной превращения, например ММА при 44°, равно ~0,25 (для ХА) и ~5 (для БХ). Это означает, что оба ингибитора заметно расходуются в процессе полимеризации мономеров. Поэтому с целью оценки  $k_p$  и  $k_0$  обработка экспериментальных данных, представленных на рис. 1, проведена нами лишь для начальных глубин превращения ( $\leq 5\%$ ), когда текущая концентрация ХА либо БХ практически равна исходной. Полученные при этом результаты для ММА, обработанные в параметрах уравнения (14), представлены в табл. 1 и на рис. 2. На этом же рисунке представлены и литературные данные, полученные Кайсом при полимеризации ММА в присутствии ХА и БХ при 44°.

Из рис. 2 видно, что при ингибировании полимеризации ММА хлоранилом значение  $\Phi[X]/(1-\Phi^2)[I]^{1/2}$  в сильной степени зависит от параметра  $1/\Phi[I]^{1/2}$ , тогда как

при использовании бензохинона функция  $\frac{\Phi[X]}{(1-\Phi^2)[I]^{1/2}} = f(1/\Phi[I]^{1/2})$ , представляю-

щая собой прямую, параллельную оси абсцисс. Это указывает на то, что радикалы ингибитора, образуемые при взаимодействии растущих активных центров с хлоранилом, относительно легко взаимодействуют с мономером, регенерируя кинетическую цепь. При ингибировании же БХ реакция (6) не играет существенной роли. Поэтому, чтобы использовать преимущества графической зависимости, построенной в координатах уравнений (11) и (12) в сравнении с зависимостями в координатах уравнений (8), (14) и (15), изучение ингибированной полимеризации МТМГ-600 с целью оценки значений  $k_0$  и  $k_p$  проводили только в присутствии БХ. Полученные при этом результаты (рис. 1, а, в), обработанные в параметрах уравнения (11), представлены в табл. 2 и на рис. 3. Обработанные в соответствии с уравнением (11), на рис. 3 представлены также и литературные данные, полученные при изучении ингибированной бензохиноном полимеризации диметакриловых эфиров: диметакрилатбутандиола (МБ), диметакрилатриэтиленгликоля (ТГМ-3);  $\alpha$ ,  $\omega$ -метакрил-(бис-триэтиленгликоль)фталата (МГФ-9),  $\alpha$ ,  $\omega$ -метакрил-(бис-бутиленгликоль)фталата (МБФ-1) [10]. Как и следовало ожидать, все экспериментальные данные, полученные в случае полимеризации, ингибированной БХ, удовлетворительно укладываются на прямые, проходящие через начало координат, построенных в соответствии с уравнением (11). Это дает легкий и сравнительно точный метод оценки значений  $k_p$  и  $k_0$ .

Предположим, что при полимеризации МТМГ-600, как и в случае полимеризации других винильных соединений, реакция ингибиции протекает в кинетической области и, следовательно, можно принять, что  $k_x \approx 2400$  [2, 9]. В качестве константы скорости распада ДАК при  $50^\circ$  примем значение  $2,9 \cdot 10^{-6}$  сек $^{-1}$ , вычисленное как среднее по трем уравнениям  $k_d = f(T)$ , приведенным в работе [1]. Тогда принимая во внимание, что для БХ  $\mu = 2$ , для ДАК при полимеризации MMA при  $50^\circ$   $f = 0,5$ , а при полимеризации МТМГ-600 — 0,18 [11], из наклона прямых  $\Phi/(1-\Phi^2) = f(1/[X])$  для МТМГ-600 и MMA получаем следующие значения  $k_p$  и  $k_0$ .

$T, ^\circ\text{C}$	35	35	35	44	50	50
Мономер, олигомер	МБ	ТГМ-3	МГФ-9	MMA	МБФ-1	МТМГ-600
$k_0 \cdot 10^{-5}, \text{л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$	~1,4	~1	~1,4	300	(~0,1)	1,4 (0,7)
$k_d, \text{л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$	—	—	—	—	—	300 (400)

В скобках приведены значения  $k_p$  и  $k_0$ , полученные при  $\sim 5\%$  превращения МТМГ-600 и МБФ-1. Хотя для МТМГ-600 они и мало отличаются от значений, полу-

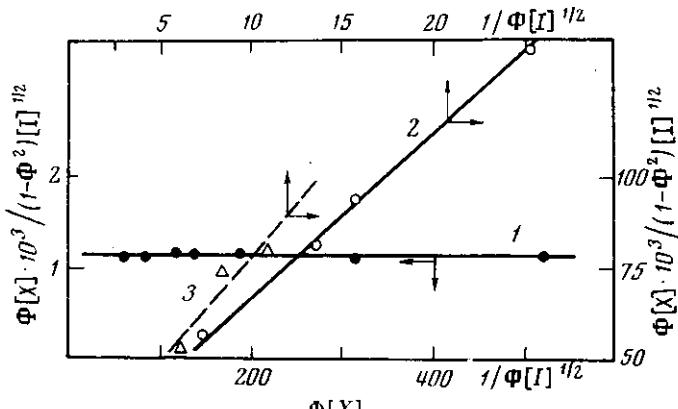


Рис. 2. Зависимость  $\frac{\Phi[X]}{(1-\Phi^2)[I]^{1/2}} = f(1) \Phi[I]^{1/2}$  для полимеризации MMA в присутствии БХ (1) и ХА (2, 3) при 44,1 и  $50^\circ$  соответственно; прямые 1, 2 получены по данным работы [2]

меризации MMA в присутствии БХ (1) и ХА (2, 3) при 44,1 и  $50^\circ$  соответственно; прямые 1, 2 получены по данным работы [2]

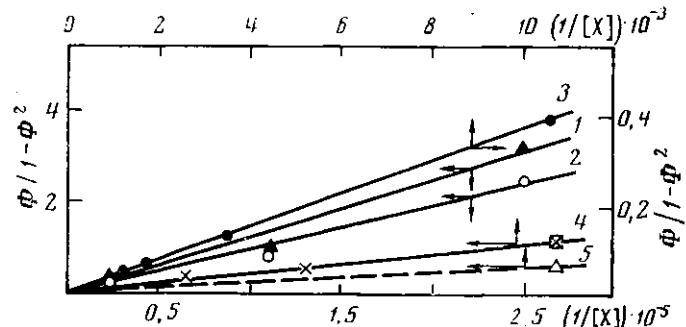


Рис. 3. Зависимость  $\Phi/(1-\Phi^2) = f(1/[X])$  для полимеризации олигоэфирокрилатов в присутствии БХ: МТМГ-600;  $50^\circ$  при  $\Gamma \approx 0$  (1), 5% (2), МБФ-1;  $50^\circ$  (3); МБ и МГФ-9;  $35^\circ$  (4) и ТГМ-3;  $35^\circ$  (5). Прямые 3–5 рассчитаны по данным работы [10]

ченных для начальной глубины превращения, по-видимому, они более близки к истинным, поскольку скорость реакции при 5% превращения оценивается с большей точностью, чем начальная, определяемая путем экстраполяции. Интересно отметить, что значения  $k_p$  и  $k_0$ , оцененные из данных ингибиции полимеризации МТМГ-600, удовлетворительно согласуются с результатами, полученными для этого эфира при изучении процесса гелеобразования. Выше приведены также значения для МБ, ТГМ-3, МГФ-9, МБФ-1 и MMA, оцененные нами по уравнению (11) на основании результатов работы [10]. Для МБ, МГФ-9 и MMA приведенные значения  $k_0$  хорошо согласуются с величинами, полученными для этих эфиров из нестационарно-кинетических измерений [1, 5].

В заключение отметим следующее. Очевидно, что стационарная концентрация активных центров в случае ингибированной полимеризации достигается на более ранних стадиях превращения, чем в случае неингибированной реакции. Глубина гелеобразования при полимеризации полифункциональных соединений в этом случае становится заведомо больше величины преэффекта. Следовательно, полученные результаты показывают, что реакция обрыва цепей полифункциональных метакриловых эфиров действительна «с самого начала реакции», еще до точки гелеобразования, протекают в диффузионно-контролируемой области; в интервале 20–50° значения  $k_t$  для этих соединений в ~10<sup>2</sup> раза меньше, чем для ММА. Кроме того, полученные результаты указывают на надежность ингибиторного метода. Использование этого метода представляется особенно перспективным для выяснения влияния длины растущих цепей на величину константы скорости реакции обрыва, протекающую в диффузионно-контролируемой области.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
6 IX 1977

#### Литература

1. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961; Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966; Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974.
2. J. L. Kice, J. Amer. Chem. Soc., 76, 6274, 1954; J. Polymer Sci., 19, 123, 1956.
3. W. J. Bengough, Trans. Faraday Soc., 58, 472, 716, 1962.
4. Н. Н. Творогов, Ж. теорет. и эксперим. химии, 5, 800, 1969.
5. Н. Н. Творогов, Высокомолек. соед., A10, 2290, 1968.
6. J. J. O'Brien, F. Gornick, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4575, 1955.
7. Э. С. Панкова, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1968.
8. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967.
9. Х. С. Багдасарьян, З. А. Синицына, Доклады и авторефераты Международного симпозиума по макромолекулярной химии, Москва, 1960, стр. 22.
10. Г. В. Королев, Л. И. Махонина, Высокомолек. соед., A10, 245, 1968.
11. А. А. Берлин, А. Г. Кондратьева, Н. Н. Творогов, Высокомолек. соед., A16, 1859, 1974.

---

#### DETERMINATION OF RATE CONSTANTS OF INDIVIDUAL STAGES OF RADICAL POLYMERIZATION OF SOME DIMETHACRYLIC ESTERS BY THE INHIBITION METHOD

Tvorogov N. N., Kondratyeva A. G.

#### Summary

The polymerization of MTMG-600 in the presence of the ABN and benzoquinone at 50° C was studied. Values of propagation and termination rate constants were estimated by the simple method comparing the rates of inhibited and uninhibited polymerization. Values of  $k_p=400$ ,  $k_t=7 \cdot 10^4$  l/mol sec are determined, that indicates the diffusional control of the termination reaction from the beginning of the reaction bis the gel-point. The results obtained are compared with  $k_t$  values for other oligoacrylic esters.