

УДК 541.64:542.952

## РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БЕНЗИЛМЕТАКРИЛАТА НА ГЛУБОКИХ СТЕПЕНЯХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

*Суровцев Л. Г., Булатов М. А., Спасский С. С.,  
Чарушников К. А.*

Калориметрическим методом исследована радикальная полимеризация бензилметакрилата при 30, 50 и 60°. Методом прерывистого освещения с использованием данных по скорости инициирования на различных глубинах превращения определены кинетические параметры полимеризации на глубинах 3, 15, 30, 50 и 80%. Изменение параметров с глубиной обсуждается с позиций диффузионного характера элементарных актов процесса полимеризации на глубоких степенях.

Работы по изучению радикальной полимеризации бензилметакрилата (БМА) [1–4], нашедшего в настоящее время широкое практическое применение [5–8], ограничиваются исследованием начальных глубин превращения. Между тем изучение закономерностей полимеризации по радикальному механизму на глубоких степенях превращения имеет большой не только теоретический, но и практический интерес.

БМА очищали трехкратной перегонкой в вакууме, т. кип. 89–90°/250 Па,  $n_D^{20}$  1,5142,  $d_4^{20}$  1,0420. В качестве инициаторов полимеризации использовали ДАК и бензил, трижды перекристаллизованные из метанола, т. пл. 102 и 95° соответственно. Ингибитором служил 1,1-дифенил-2-пикрилгидразил (ДФПГ), свежеокисленный и трижды перекристаллизованный из хлороформа, т. пл. 132°.

Полимеризацию исследовали термометрическим методом на дифференциальному изотермическом калориметре [9]. Точность измерения количества теплоты 0,17%, скорости тепловыделения 0,50%. Полимеризацию проводили в герметических кюветах с окном из фторопластовой пленки для освещения УФ-светом. Фотоинициирование проводили светом ртутно-кварцевой лампы сверхвысокого давления СВД-120А, отфильтрованным силикатным стеклом толщиной 2 мм с пропусканием света при 365 нм – 76%, при 315 нм – 19%. Интенсивность света  $I$  регулировали с помощью металлических сеток различной плотности. Методы измерения и расчета кинетических параметров опубликованы ранее [10].

Скорость инициирования на глубоких степенях превращения определяли из соотношения

$$v_n = v_{n0}/P, \quad (1)$$

где  $P$  – мгновенная степень полимеризации, вычисленная из данных по средней («накопленной») степени полимеризации  $\bar{P}$  и глубине полимеризации  $\Gamma$  из уравнения [11]

$$P = \frac{\bar{P}}{1 - \frac{\bar{P}}{P} \frac{d\bar{P}}{d\Gamma}}. \quad (2)$$

Молекулярную массу ПБМА находили вискозиметрически в бензоле по уравнению Марка – Куна, в котором константы  $K$  и  $\alpha$  для ПБМА в бензоле по данным [12] равны  $0,103 \cdot 10^4$  и 0,82 соответственно.

Константы передачи цепи через молекулы мономера  $C_m$  были найдены из зависимости обратной степени полимеризации  $1/\bar{P}$  от скорости полимеризации  $v_n$  при разных концентрациях инициатора [13].

На рис. 1 представлено несколько кинетических кривых полимеризации БМА. Отчетливо наблюдается ускорение процесса полимеризации (гель-

эффект). Это типичная картина, экспериментально наблюдалась во всех случаях полимеризации БМА.

Изучение влияния концентрации инициатора на скорость полимеризации БМА показало квадратичную зависимость между ними, что указывает на применимость к данной системе обычного уравнения радикальной полимеризации винильных соединений. Показатель степени  $I^n$ , эксперименталь-

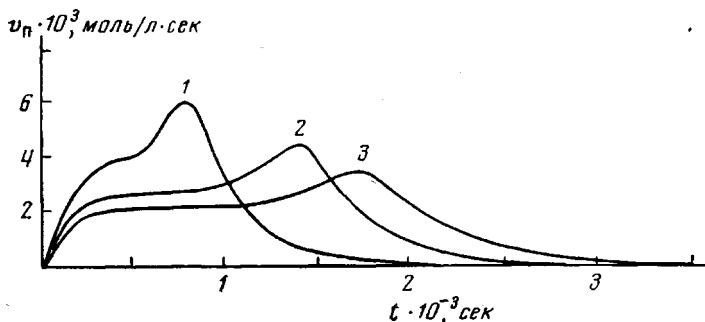


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации БМА в массе при 90° (1), 80° (2) и 70° (3); инициатор — ДАК;  $t$  — время

но найденный из графической зависимости  $\lg v_p = f(\lg I)$ , также равен  $0,50 \pm 0,01$ , что хорошо согласуется с данными [1], где  $n=0,51$ .

Изучение влияния концентрации инициатора на ММ полимера показало, что увеличение концентрации инициатора или увеличение интенсивности света, т. е. увеличение скорости инициирования, равно как и увеличение температуры полимеризации (при вещественном инициировании),

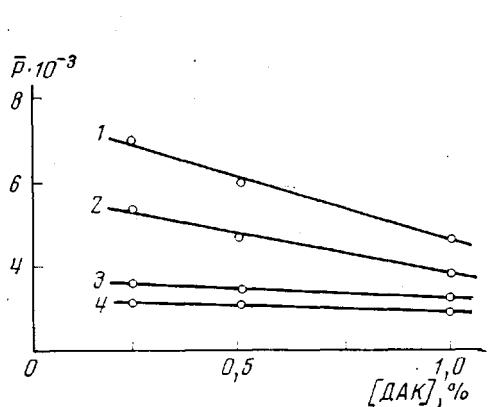


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $\bar{P}$  от концентрации ДАК при 60° (1), 70° (2), 80° (3) и 90° (4)  
Рис. 3. Зависимость  $1/\bar{P}$  от  $v_p$  при полимеризации БМА: 1 — 90°, 2 — 80°, 3 — 70°, 4 — 60° (инициатор ДАК), 5 — 30° (фотополимеризация; здесь и на рис. 4—7 сенсибилизатор — бензил (0,05 моль/л))

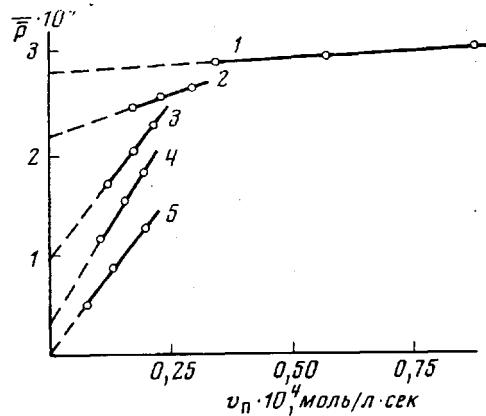


Рис. 3

приводит к смещению максимума скорости полимеризации в сторону больших глубин превращения и снижению ММ образующегося полимера.

На рис. 2 и 3 показан линейный характер зависимости  $1/\bar{P}$  от концентрации инициатора и скорости полимеризации. Прямолинейный характер этих зависимостей свидетельствует об отсутствии передачи цепи через молекулы инициатора в исследованном интервале концентраций и температур. Экстраполяцией графика линейной зависимости  $1/\bar{P}=f(v_p)$  к  $v_p=0$  можно найти величину  $C_m$ . Как видно из рис. 3, константа передачи цепи через молекулы БМА до температуры 60° пренебрежимо мала, что позво-

Таблица 1

Фотополимеризация БМА в массе  
(Сенсибилизатор — бензил, 0,05 моль/л)

$T, ^\circ C$	$P \cdot 10^{-3}$	$v_{II} \cdot 10^3,$ моль/л·сек	$\tau, \text{ сек}$	$v_{II} \cdot 10^3,$ моль/л·сек	$[R'] \cdot 10^3,$ моль/л	$k_0 \cdot 10^{-6},$ л/моль·сек	$k_p \cdot 10^{-3},$	$\frac{k_p}{k_0} \cdot 10^8$
							$k_p \cdot 10^{-3},$ л/моль·сек	
$\Gamma = 3 \pm 0,5\%$								
30,0	—	5,95*	1,33	6,00	7,91	95	1,31	1,38
50,0	—	6,15	1,19	12,2	7,32	115	2,90	2,52
60,0	—	6,40	1,10	15,5	7,04	129	4,01	3,10
$\Gamma = 15 \pm 3\%$								
30,0	13,5	5,03	5,56	6,80	28,0	6,41	4,82	7,57
50,0	25,3	5,45	4,93	13,8	26,9	7,53	10,2	13,5
60,0	31,2	5,54	4,22	17,3	23,4	10,1	14,7	14,5
$\Gamma = 30 \pm 3\%$								
30,0	17,6	4,58	9,65	8,06	44,2	2,34	4,39	18,7
50,0	28,9	4,88	7,97	14,1	38,9	3,22	8,73	27,1
60,0	36,8	5,16	6,41	19,0	33,1	4,71	13,8	29,3
$\Gamma = 50 \pm 5\%$								
30,0	19,0	1,54	17,3	2,94	26,7	2,15	3,72	17,3
50,0	29,2	1,88	13,7	5,40	25,7	2,85	7,10	24,9
60,0	38,2	1,91	11,7	7,30	22,3	3,84	11,1	28,9
$\Gamma = 80 \pm 5\%$								
30,0	20,4	0,102	69,0	0,208	7,03	2,06	2,48	12,0
50,0	29,8	0,168	65,5	0,503	11,0	1,38	3,84	26,2
60,0	39,3	0,142	61,0	0,560	8,66	1,89	5,43	28,7

\* Скорость инициирования на малой глубине определялась методом добавки ингибитора — ДФГР.

ляет для определения скорости инициирования на глубоких степенях превращения воспользоваться соотношением (1).

В табл. 1 приведены результаты исследования фотоинициированной полимеризации БМА в массе при 30, 50 и 60° на различной глубине превращения. Прежде всего обращает внимание переменность всех кинетических параметров в процессе полимеризации. Во всех случаях наблюдается резкое снижение скорости инициирования с глубиной полимеризации. Так как скорость распада инициатора оставалась постоянной, то изменение скорости инициирования, очевидно, вызвано уменьшением эффективности инициирования в связи с затруднением выхода первичных радикалов из «клетки» диффузионными причинами. На рис. 4 показана зависимость средней степени полимеризации и скорости инициирования от глубины превращения.

Из табл. 1 видно, что скорость полимеризации во всех случаях медленно возрастает с глубиной превращения и, пройдя через максимум при 30—40% превращения, резко падает, а затем постепенно убывает до нуля при глубинах превращения, близких к 100%. Вследствие образования полимерного продукта вязкость системы возрастает с глубиной. Вместе с этим меняются все параметры процесса. Константа скорости обрыва цепи изменяется с возрастанием вязкости, уменьшаясь очень сильно уже в самом начале процесса. Это связано с большими диффузионными затруднениями встречи макромолекулярных радикалов в мономер-полимерной среде. На диффузии мономера изменение вязкости сказывается в меньшей степени, поэтому константа скорости роста цепи уменьшается не так сильно, как константа скорости обрыва цепи (рис. 5). Относительно большее уменьше-

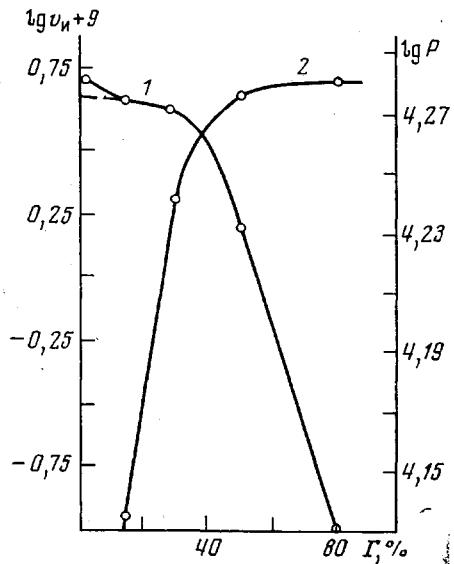


Рис. 4. Зависимость  $\lg v_n$  (1) и  $\lg P$  (2) от глубины превращения  $\Gamma$  при фотополимеризации БМА при  $30^\circ$

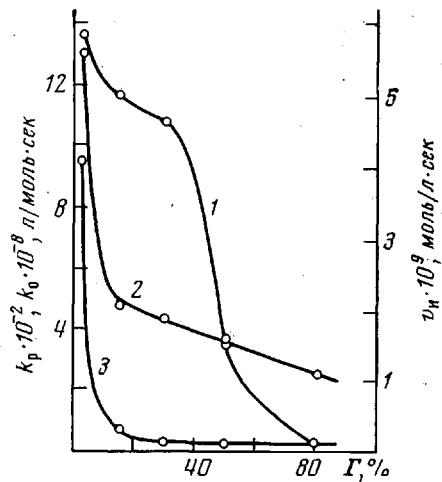


Рис. 5. Зависимость  $v_n$  (1),  $k_p$  (2) и  $k_o$  (3) от глубины превращения при фотополимеризации БМА при  $30^\circ$

ние  $k_o$  в сравнении с изменением  $k_p$  приводит к тому, что  $k_p/k_o$  с повышением ММ полимера, а следовательно, и вязкости системы возрастает. Быстрое падение константы скорости обрыва цепи приводит к тому, что в системе накапливаются полимерные радикалы  $[R^\cdot]$ , и общая скорость полимеризации возрастает, несмотря на резкое снижение скорости инициирования.

На рис. 6 приведены зависимости  $v_n$ ,  $[R^\cdot]$ ,  $P$ ,  $k_p/k_o$  от глубины полимеризации. Обращает на себя внимание симбатный ход этих зависимостей, имеющих максимальные значения на 30–40%-ной глубине, т. е. в области гель-эффекта.

Снижение скорости обрыва цепи приводит к возрастанию продолжительности жизни свободного радикала, особенно заметному при больших глубинах превращения. По-видимому, это обстоятельство связано с изменением механизма обрыва в застеклованных системах, с переходом из диффузионно-кинетической области к эстафетной передаче радикала. С повышением температуры вязкость системы снижается, что приводит к увеличению констант роста и обрыва цепи, а также общей скорости полимеризации. Время жизни растущего радикала  $\tau$  при повышении температуры снижается в связи с возрастанием скорости обрыва цепи. Однако при этих температурах, так же как и при  $30^\circ$ , сохраняется сильная зависимость  $\tau$  от глубины превращения (рис. 7).

Резкое снижение скорости обрыва цепи приводит к повышению общей скорости процесса и не замедляет сказаться на степени полимеризации:  $P$  растет с увеличением глубины. Такое возрастание скорости могло бы продолжаться до полного исчерпания мономера, но снижение концентрации мономера, с одной стороны, и константы скорости роста, с другой, приводит вначале к компенсации гель-эффекта, а затем к полному прекращению реакции.

Величины энергий активации роста, обрыва и полимеризации в целом (табл. 2) подтверждают эти закономерности. С увеличением глубины полимеризации (и, следовательно, вязкости системы) энергия активации реакции обрыва цепи растет быстрее, чем реакции роста, поэтому энергия активации полимеризации  $E_p$  несколько снижается с глубиной и имеет ми-

Таблица 2

**Изменение энергий активации  $E$  (Дж/моль) и предэкспоненциальных множителей  $A$  (л/моль·сек) с глубиной превращения при фотополимеризации БМА в массе  
(Сенсибилизатор — бензил, 0,05 моль/л)**

$\Gamma, \%$	$E_p \cdot 10^{-3}$	$E_0 \cdot 10^3$	$E_{\Pi} \cdot 10^{-3}$	$A_p \cdot 10^{-7}$	$A_0 \cdot 10^{-9}$
3	30,6	11,3	24,9	23,9	8,32
15	31,0	14,7	23,4	9,6	2,20
30	31,8	17,6	23,0	14,0	1,60
50	34,8	19,3	25,1	8,5	3,80
80	23,0	2,1	20,9	0,02	0,0015

нимальное значение в области 30 %. Снижение энергетического барьера приводит к возрастанию скорости полимеризации в этой области.

В табл. 2 приведены также данные по изменению предэкспоненциальных множителей в уравнениях Аррениуса для констант скоростей роста и обрыва цепи. В процессе фотосенсибилизированной полимеризации БМА наблюдается резкое уменьшение предэкспоненциального множителя константы роста цепи  $A_p$  уже на начальных стадиях полимеризации (до  $\Gamma=15\%$ ). Затем происходит постепенный рост  $A_p$  и повторное еще более резкое падение при переходе системы в застеклованное состояние ( $\Gamma=80\%$ ). Аналогичная картина наблюдается с изменением  $A_0$ .

Как известно, предэкспонент может быть представлен в виде двух со-множителей: стерического фактора и фактора соударений. По-видимому,

Рис. 6. Зависимость  $P$  (1),  $k_p/k_0$  (2),  $[R^{\cdot}]$  (3) и  $v_p$  (4) от глубины превращения БМА при  $30^{\circ}$

Рис. 7. Зависимость времени жизни рас-  
тущего радикала  $\tau$  от глубины превраще-  
ния при фотополимеризации БМА при  
 $30$  (1),  $50$  (2) и  $60^{\circ}$  (3)

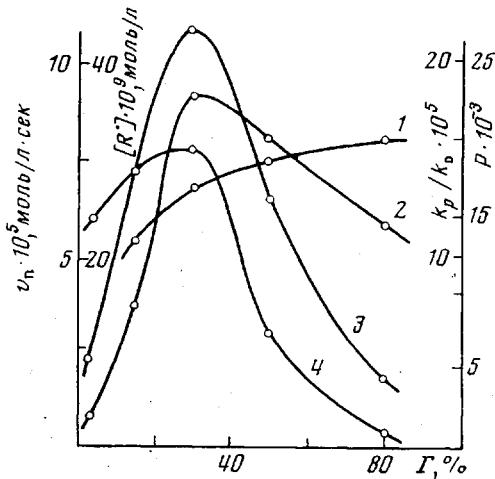


Рис. 6

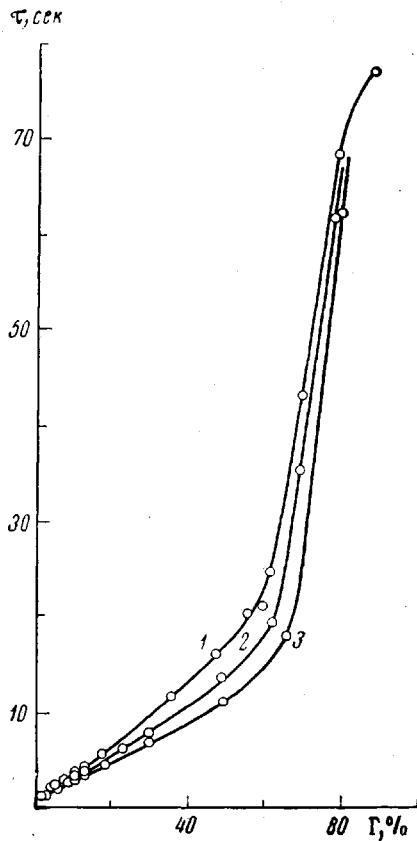


Рис. 7

наблюдаемый ход изменений предэкспоненциальных множителей связан с нарастанием вязкости системы в процессе полимеризации, что должно приводить к снижению числа соударений, и возможностью упорядочения системы с участием образующегося полимера, что может приводить к возрастанию стерического фактора. Преобладание того или иного фактора оказывается на уменьшении или росте предэкспоненциального множителя (равно как и на изменениях соответствующих констант  $k_p$  и  $k_o$ ). В заключительной стадии, когда в системе происходит стеклование, фактор соударений значительно падает, и предэкспонент получает очень малые значения.

Институт химии  
Уральского научного центра АН СССР

Поступила в редакцию  
5 VII 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Yokota, M. Kani, Y. Ishii, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1325, 1968.
2. A. C. Банк, М. А. Аскаров, Узб. химич. ж., 8, 71, 1964.
3. J. Majer, Chem. průmysl, 8, 324, 1958.
4. I. Dvorak, Chem. průmysl, 8, 287, 1958.
5. Т. Д. Максутова, Сб. Исследования по упругости и пластичности, Изд-во ЛГУ, 1963, вып. 2, стр. 167.
6. В. А. Буков, Сборник работ Моск. лесотехн. ин-та, 1965, вып. 14, стр. 100.
7. J. Majer, Chem. průmysl, 7, 433, 1957.
8. Т. В. Шамраевская, С. Н. Соколов, Химия и химич. технология, 9, 117, 1966.
9. Л. Г. Суровцев, М. А. Булатов, Высокомолек. соед., А14, 2106, 1972.
10. Л. Г. Суровцев, М. А. Булатов, К. А. Чарушников, С. С. Спасский, Ж. физ. химии, 46, 2684, 1972.
11. Г. П. Гладышев, Н. В. Чурбакова, С. Р. Рафиков, Изв. АН КазССР, серия химич., 1966, № 2, 9.
12. R. K. Graham, J. Polymer Sci., 37, 441, 1959.
13. F. R. Mayo, R. A. Gregg, M. S. Matheson, J. Amer. Chem. Soc., 73, 169, 1951.

---

#### RADICAL POLYMERIZATION OF BENZYL METHACRYLATE AT HIGH CONVERSION DEGREES

Surovtsev L. G., Bulatov M. A., Spasskii S. S.,  
Charushnikov K. A.

#### Summary

The radical polymerization of benzyl methacrylate at 30, 50 and 60° has been studied by calorimetry. The kinetic polymerization parameters at the conversion degrees 3, 15, 50 and 80% have been determined by the intermittent light method with the use of the data on the initiation rate at different conversion degrees. The change in the parameters with the conversion degree is discussed in terms of the diffusion nature of the elementary acts of the polymerization process at high conversion degrees.