

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ПИРОЛИЗАТОВ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОГО РЕЗИТА

*Берлин А. А., Каданцева А. И., Иванов А. А.,
Горячева Г. К., Воробьев Н. И., Жаченков С. В.*

Ранее было установлено, что пиролизаты фенолформальдегидного резита способны ускорять термополимеризацию MMA [1—4]. Предполагалось, что эффекты ускорения обусловлены катализом синглет-триплетных переходов в молекулах MMA под влиянием полисопряженной системы и парамагнитных центров пиролизатов. В данной работе более детально исследовали особенности термической полимеризации MMA под действием термолизованного фенолформальдегидного резита (ТР).

Фенолформальдегидный резол отмывали от свободного фенола многократным переосаждением ацетоновых растворов водой, затем отверждали в вакууме (10^{-3} torr) при 180° в течение 3 час. Полученный резит выдерживали в вакууме при 450° в течение 1 часа с вымораживанием летучих продуктов. В опытах по полимеризации использовали измельченный (80—100 mesh) термолизованный резит, имевший удельную поверхность $0,64 \text{ м}^2/\text{г}$. MMA очищали от перекисей и ингибитора, сушили над CaCl_2 и перегоняли в вакууме. Растворители очищали по обычным методикам и дважды перегоняли в вакууме или инертной атмосфере. Для определения скорости полимеризации использовали дилатометрический метод. Равномерность распределения ТР в объеме обеспечивали магнитной мешалкой. Молекулярные массы определяли вискозиметрически.

Полимеризация MMA в присутствии ТР начинается без индукционного периода, и ее скорость намного выше, чем в контрольных опытах, проведенных в отсутствие ТР. Температурная зависимость скорости реакции в присутствии ТР в интервале температур 60 — 98° подчиняется уравнению Аррениуса, эффективная энергия активации $E_a = 40 \pm 5 \text{ кДж/моль}$. Поскольку в термополимеризации эта величина составляет 67 кДж/моль [5], то столь значительное снижение E_a свидетельствует в пользу катализического характера процесса. При проведении полимеризации в среде гексаметилфосфотриамида (ГМФТ) эффективные энергии активации составили соответственно $37,5 \pm 10 \text{ кДж/моль}$ и $75,5 \pm 7 \text{ кДж/моль}$.

При совместной полимеризации MMA со стиролом в присутствии ТР при соотношении мономеров 1 : 1 получен сополимер, в котором содержится 47,8% стирольных звеньев, что типично для радикального механизма роста. На радикальный механизм процесса указывает также ингибирующее влияние на полимеризацию стабильных азотокислых радикалов. В их присутствии наблюдаются индукционные периоды, величина которых пропорциональна концентрации стабильных радикалов и обратно пропорциональна содержанию ТР (рис. 1, а).

С другой стороны, ТР не активирует гомополимеризацию стирола. Исходя из этого, можно предположить, что катализическое действие ТР проявляется прежде всего на стадии инициирования, где природа мономера, в частности его донорно-акцепторные свойства, может играть решающую роль. Характерной особенностью полимеризации MMA в присутствии ТР является ее чувствительность к добавкам электронодонорных и электроноакцепторных соединений. Начальная скорость полимеризации уменьшается по мере роста сродства к электрону введенных в систему электроноакцепторных соединений и увеличивается с понижением потенциала ионизации электронодонорных соединений [3]. Все эти результаты становятся понятными, если предположить, что акту инициирования предшествует образование комплекса между поверхностью ТР, обладающей развитой системой полисопряжения и электронодонорными свойствами, и молекулами электроноакцепторного мономера.

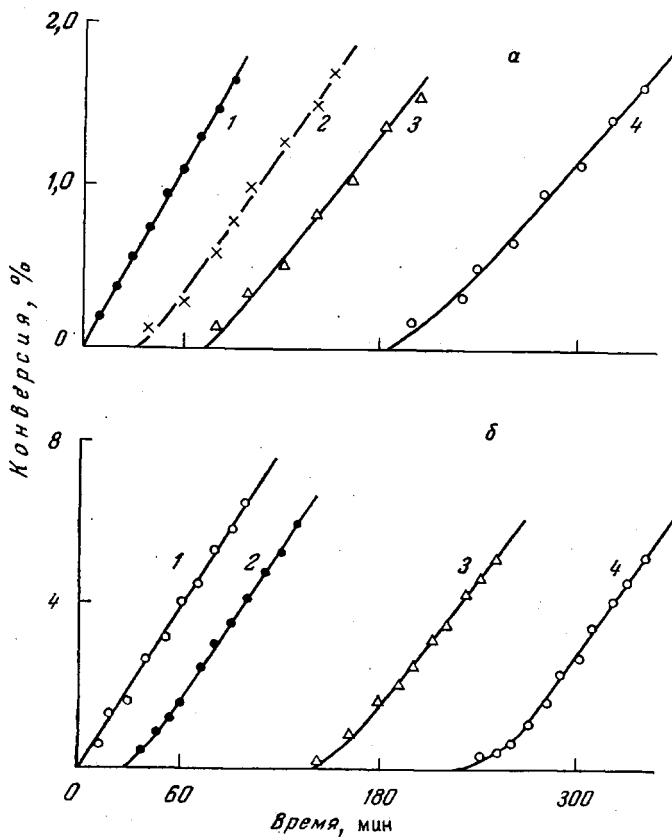


Рис. 1. Кинетические кривые ингибиранной полимеризации ММА при 60° в присутствии 2 вес.-% ТР в массе (а) и в ГМФТ (б)

Концентрация азотокислого радикала: а — 0 (1), $6 \cdot 10^{-6}$ (2), $1,3 \cdot 10^{-5}$ (3), $3,0 \cdot 10^{-5}$ (4); б — 0 (1), $2,0 \cdot 10^{-6}$ (2), $1,0 \cdot 10^{-4}$ (3), $1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л (4)

Для более детального изучения реакции инициирования был использован ингибиторный метод, позволивший оценить влияние ТР на скорость инициирования. Скорость инициирования катализированного процесса, вычисленная из величин индукционных периодов в присутствии эффективного

ингибитора полимеризации — стабильного радикала Р $\left(-O-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-\text{N}-\text{O}^{\cdot}\right)_3$,

оказалась на два порядка выше скорости инициирования термополимеризации ММА в отсутствие ТР (рис. 1, а). В среде ГМФТ скорость инициирования примерно в 4 раза превышает соответствующую величину в массе, почти во столько же раз возрастает в ГМФТ и общая скорость полимеризации (рис. 1, б).

Исследование зависимости скорости полимеризации в присутствии ТР от концентрации мономера в бензоле и гептане показало, что порядок реакции по мономеру близок к 2 (рис. 2). Эти результаты находятся в соответствии с имеющимися данными по термополимеризации [6].

Определенный по начальным скоростям w порядок реакции полимеризации по содержанию ТР оказался равным 0,75. В ГМФТ порядок реакции по содержанию ТР возрастает до 1 (рис. 2). При расчете порядков реакции скорость полимеризации под влиянием ТР принимали как разность между общей скоростью w и скоростью процесса термополимеризации в отсутствие ТР w_0 . Как было показано выше, инициирование осуществляется практически полностью с участием ТР, а отсутствие при-

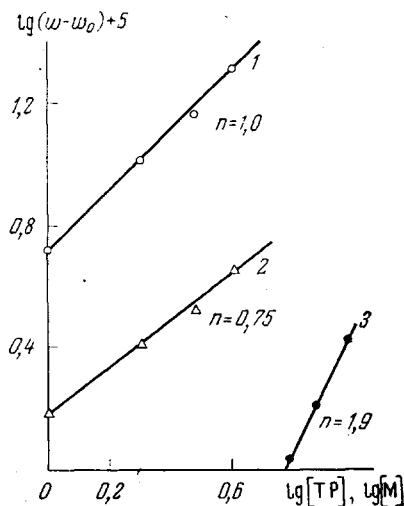


Рис. 2

Рис. 2. Определение порядка реакции полимеризации при 60° по концентрации ММА (3) и содержанию ТР (1, 2) в массе (1) и в ГМФТ ([ГМФТ]=50 об.%) (2)

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации ММА при 60° (1, 2) и параметра $w/v_i^{1/2} [M]$ (3, 4) от содержания ТР в массе (1, 3) и в ГМФТ (2, 4)

витого сополимера ММА и ТР свидетельствует в пользу квадратичного обрыва. Отсюда можно было бы ожидать, что порядок реакции по ТР не превысит 0,5. Полученные данные позволяют предположить, что завышенный порядок реакции по ТР обусловлен участием поверхности катализатора не только в реакции инициирования.

Уравнение скорости полимеризации ММА в присутствии ТР в общем виде можно записать как

$$w = v_{i_1}^{1/2} \frac{k_p}{k_o^{1/2}} [M], \quad (1)$$

где k_p и k_o — эффективные константы скорости роста и обрыва в присутствии ТР, v_{i_1} — эффективная скорость инициирования в присутствии ТР.

Наличие прямолинейной зависимости между содержанием ТР и величиной, обратной индукционным периодам полимеризации в присутствии стабильного радикала, позволяет представить скорость инициирования под действием ТР следующим образом:

$$v_{i_1} = (k_i + k'_i [TP]) [M]^2, \quad (2)$$

где [TP] — количество активных центров ТР в единице объема полимеризационной системы. Если $k'_i [TP] \gg k_i$, то $v_{i_1} \sim [TP]$.

Обращает на себя внимание тот факт, что скорости инициирования в присутствии ТР, вычисленные с помощью ингибиторного метода, в несколько раз выше значений, полученных из уравнения $v_{i_1}^{1/2} = w k_o^{1/2} / k_p [M]$, в котором величину $k_p/k_o^{1/2}$ принимали равной $0,1 \text{ л}^{1/2} \text{ моль}^{-1/2} \text{ сек}^{-1/2}$ при 60° [7]. В то же время в отсутствие ТР оба метода дают значения $k_p/k_o^{1/2}$, которые находятся в удовлетворительном соответствии друг с другом. Следовательно, расхождение обусловлено влиянием ТР на величину параметра $k_p/k_o^{1/2}$. На рис. 3 представлена зависимость $w/[M]v_i^{1/2}$ от содержания ТР. Как видно, указанная зависимость проходит через минимум. Однозначная интерпретация таких результатов затруднительна. Тем не менее представляется возможным предположить участие ТР не только в реакции инициирования, но также в актах роста и обрыва цепи.

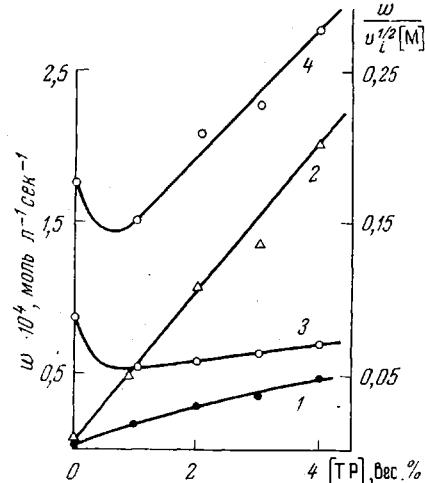


Рис. 3

По-видимому, существует большая вероятность того, что первичные радикалы, образующиеся вблизи поверхности ТР, будут прежде всего реагировать не с молекулами мономера, находящимися в объеме, а с активированными молекулами мономера, адсорбированными на поверхности катализатора.

Протекание реакции роста вблизи каталитической поверхности автоматически предполагает аномально высокие локальные концентрации радикалов в зоне реакции. Концентрация радикалов в единице объема реакционной зоны не зависит от объема этой зоны, однако общая скорость реакции обрыва, естественно, должна быть пропорциональна доле объема, приходящегося на зону реакции, т. е. содержанию ТР.

При малых содержаниях ТР, когда скорости полимеризации вблизи каталитической поверхности и в объеме соизмеримы, выражение для параметра $k_p/k_o^{1/2}$ можно записать следующим образом:

$$\frac{k_{p1}}{k_o^{1/2}} = \frac{k_p + k_p'[\text{TP}]}{(k_o + k_o'[\text{TP}])^{1/2}} \quad (3)$$

Нетрудно увидеть, что при определенных соотношениях между k_p и k_p' , k_o и k_o' зависимость $k_{p1}/k_o^{1/2}$ от содержания ТР будет выражаться кривой с минимумом, которому соответствует следующее содержание ТР:

$$[\text{TP}]_{\min} = (k_p k_o' - 2k_p' k_o) / k_p k_o \quad (4)$$

Интересно отметить, что молекулярные массы ПММА практически не зависят от содержания ТР в системе, что является дополнительным подтверждением одновременного влияния каталитической поверхности на реакции инициирования, роста и обрыва. В соответствии с полученными данными скорость полимеризации в присутствии ТР можно представить уравнением

$$w_1 = \frac{(k_i + k_i'[\text{TP}])^{1/2}(k_p + k_p'[\text{TP}])[M]^2}{(k_o + k_o'[\text{TP}])^{1/2}} \quad (5)$$

В отсутствие ТР уравнение (5) трансформируется в обычное уравнение для некатализированного процесса.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
22 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, А. П. Фирсов, В. В. Яркина, Высокомолек. соед., *Б10*, 724, 1968.
2. А. А. Берлин, Химия и химич. технол., *17*, 1979, 1974.
3. А. А. Берлин, А. И. Каданцева, А. А. Иванов, Г. К. Горячева, Н. И. Воробьева, Докл. АН СССР, *228*, 1364, 1976.
4. А. А. Берлин, Н. И. Воробьева, А. А. Иванов, А. И. Каданцева, Химия и химич. технол., *20*, 903, 1977.
5. Г. П. Гладышев, Полимеризация винильных мономеров. Алма-Ата, 1964, стр. 174.
6. С. Н. Bathford, H. J. S. Dewar, Proc. Roy. Soc., *A197*, 356, 1949.
7. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 206.

УДК 541.64:547.565

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВОГО СТАРЕНИЯ ПОЛИКАРБОНАТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ДИФЕНОЛОВ

*Павлов Н. Н., Смирнова О. В., Садэ В. А.,
Батенина Г. С., Гладышев В. М.*

Поликарбонаты (ПК) на основе полициклических дифенолов обладают комплексом ценных физико-механических свойств [1—3]. Исследование длительного влияния повышенных температур — одного из наиболее рас-