

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1979

УДК 541.64:547.239

### ВЛИЯНИЕ АЦЕТОНИТРИЛА И ДИМЕТИЛФОРМАМИДА НА СВОБОДНОРАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ НЕКОТОРЫХ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

*Кожевников Н.В., Степухович А.Д.*

Найдены основные кинетические характеристики инициированной ДАК и перекисью бензоила полимеризации стирола, метилметакрилата и метилакрилата в растворах ацетонитрила и ДМФ. Показано, что растворитель влияет на скорость иницирования полимеризации ДАК, а также на другие стадии процесса, что приводит к зависимости констант скорости  $k_p/k_0^{1/2}$  от концентрации мономера и к отклонению параметров валовой кинетики полимеризации в растворе от идеальных значений. Влияние растворителя на константы скорости роста и обрыва может быть связано с их зависимостью от вязкости среды (диффузионно-контролируемый обрыв), сольватации полимерных радикалов молекулами растворителя и мономера, формами макромолекул в растворе, изменяющихся при разбавлении.

Полимеризация в растворе характеризуется рядом особенностей, отличающих ее от блочной реакции и являющихся следствием влияния растворителя. Эти особенности прежде всего проявляются в нарушении некоторых кинетических закономерностей, свойственных указанному процессу, в частности в отклонении кинетических порядков скорости полимеризации по мономеру  $m$  и инициатору  $n$  от теоретически ожидаемых величин. В данной работе исследовано влияние ацетонитрила (АЦН) и ДМФ как растворителей при полимеризации стирола, метилметакрилата (ММА) и метилакрилата (МА), инициированной ДАК и перекисью бензоила (ПБ), с целью отыскания по экспериментальным и литературным данным основных кинетических параметров реакции полимеризации в растворе.

Мономеры, использовавшиеся в опытах, освобождали от стабилизатора и влаги, дважды перегоняли при пониженном давлении в токе азота, а непосредственно перед использованием — в вакууме. АЦН перегоняли несколько раз над  $P_2O_5$ , поташом при атмосферном давлении, в заключение — в вакууме без осушителя. ДМФ сушили  $P_2O_5$  и поташом, перегоняли при пониженном давлении и в вакууме. ДАК и ПБ очищали двукратной перекристаллизацией из этилового спирта и хлороформа. Скорость полимеризации измеряли дилатометрическим методом. Реакционные растворы предварительно обезгаживали трехкратным замораживанием и размораживанием в вакууме. Полимеризацию проводили в атмосфере азота. Молекулярные массы полимера определяли вискозиметрическим методом [1].

Проведенные исследования показали, что полимеризация в указанных растворителях в большинстве случаев характеризуется порядком по концентрации инициатора, равным 0,5, в то время как порядок реакции по мономеру изменяется в довольно широких пределах, принимая в зависимости от природы растворителя, мономера и инициатора значения как большие, так и меньшие единицы (табл. 1). Наибольшая величина  $m$ , равная 1,6, обнаружена при полимеризации стирола в растворе АЦН, инициированной ДАК. Столь резкая зависимость скорости полимеризации

Таблица 1

Основные кинетические характеристики инициированной полимеризации некоторых виниловых мономеров в растворе АЦН и ДМФ

Мономер, 60 об. %	Раствори- тель, 40 об. %	Ини- циатор	<i>m</i>	<i>n</i>	$k_p/k_0^{1/2} \cdot 10^2$ , (л/моль·сек) $^{1/2}$ при $T, ^\circ\text{C}$			$E_{\text{зф}}$	$E_p -$ $-1/2 E_0$	$E_{\text{ин}}$	
					50	60	75				
Стирол	АЦН	ДАК	1,60	0,5	1,38	1,92; 1,90 *	2,90	22,0	6,6	30,8	
		ПБ	1,50	0,5				20,8		28,4	
	ДМФ	ДАК	1,18	0,5	1,62	2,20	3,27	21,7	6,4	30,6	
		ПБ	1,13	0,5				20,5		28,2	
	ММА	АЦН	ДАК	1,15	0,5	9,6	11,6	15,1	19,9	4,1	31,6
		ПБ	1,05	0,5				18,3		28,4	
МА	ДМФ	ДАК	0,86	0,5	10,7	13,3	16,8	19,7	4,0	31,4	
		ПБ	0,88	0,5				18,2		28,4	
	АЦН	ДАК	1,22	0,5	—	84 *	—	20,4	4,6	31,6	
	ДМФ		1,20	0,56	—	93 *	—	—	—	—	

\* Найдено из сравнения скорости и степени полимеризации.

Таблица 2

Распад ДАК в различных растворителях

Растворитель	$k_{\text{расп}} \cdot 10^6, \text{сек}^{-1}$ при $T, ^\circ\text{C}$			$E_{\text{расп}},$ ккал/моль
	50	60	75	
АЦН [4]	1,6	6,4	64,0	32,8
ДМФ [3]	2,51	10,94	86,5	31,8
Стирол [6]	3,0	12,0	85,5	29,8
ММА [7]	2,72	11,75	87,5	30,8
Стирол – АЦН *	2,44	9,75	76,9	30,8
ММА – АЦН *	2,27	9,62	78,0	31,6
Стирол – ДМФ *	2,80	11,60	85,9	30,6
ММА – ДМФ *	2,64	11,44	87,1	31,4

\* Расчет по формуле (1) для раствора: 60 об. % мономера, 40 об. % растворителя.

от концентрации мономера может быть вызвана снижением скорости инициирования или отношения  $k_p/k_0^{1/2}$  при разбавлении мономера ацетонитрилом.

Как следует из литературных данных, распад ДАК во многих растворителях протекает с близкими скоростями [2]. Тем не менее сравнительно небольшие различия обнаружены. Для реакций, осуществляющихся в смеси растворителей, предложено соотношение аддитивности для расчета константы распада в смеси по известному распаду в отдельных растворителях ( $k_{\text{расп}})_i$  с учетом объемной доли каждого растворителя  $\gamma_i$  в растворе [3]

$$k_{\text{расп}} = \sum_i \gamma_i (k_{\text{расп}})_i \quad (1)$$

Следовательно, для оценки скорости инициирования при полимеризации в растворе необходимо знать скорость распада в мономере и растворителе. Ранее нами были найдены константы распада ДАК в АЦН при различных температурах [4], которые оказались значительно ниже, чем в большинстве других растворителей (табл. 2). Низкая скорость распада ДАК в АЦН может быть связана со специфическим донорно-акцепторным

взаимодействием молекул инициатора и растворителя. По данным рентгеноструктурного анализа [5], молекула ДАК плоская, S-образной формы (если не считать метильных групп). АЦН имеет линейную молекулу с акцепторной  $-CN$ - и донорной  $-CH_3$ -группами, теми же, что и у ДАК. Можно предположить, что в растворе АЦН алкильные и нитрильная группы инициатора взаимодействуют соответственно с нитрильной и алкильной группой одной и той же молекулы растворителя, в результате чего происходит как бы «стяжка» молекул ДАК двумя молекулами АЦН, что приводит к снижению скорости распада инициатора. Предполагаемый механизм донорно-акцепторного взаимодействия растворителя с молекулами

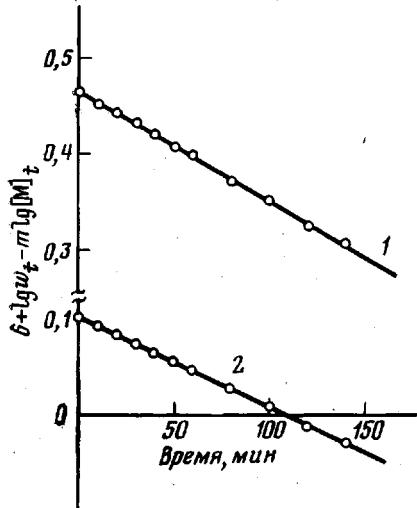


Рис. 1.

Рис. 1. Определение  $k_{\text{расп}}$  ДАК в растворе стирол - ДМФ (1) и стирол - АЦН (2);  $[M] = 60$  об. %,  $[\text{ДАК}]_0 = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $75^\circ$

Рис. 2. а - Зависимость  $1/\bar{P}_n$  от  $w/[M]^2$  при полимеризации стирола в растворе АЦН;  $[M] = 100$  (1), 80 (2), 60 (3), 40 об. % (4); б - зависимость отношения констант  $k_p/k_0^{1/2}$  от концентрации мономера,  $60^\circ$

ДАК характерен именно для АЦН вследствие его бифункциональности и структурных особенностей.

Для проверки выполнения в наших условиях соотношения аддитивности (уравнение (1)) были найдены  $k_{\text{расп}}$  ДАК в смеси мономера и растворителя. Если полимеризация проводится при высокой температуре и с достаточно малой скоростью, то отклонения от линейности кинетических кривых, вызванные расходом инициатора и мономера, наблюдаются достаточно ярко уже при небольших степенях превращения. Измерения скорости полимеризации  $w$  во времени при известной зависимости ее от концентрации мономера и инициатора позволяют оценить  $k_{\text{расп}}$  инициатора по уравнению

$$\ln w_t - m \ln [M]_t = -nk_{\text{расп}} t + \ln w_0 - m \ln [M]_0$$

Найденные константы распада (рис. 1) в смеси стирол - АЦН ( $74 \cdot 10^{-6}$  сек $^{-1}$ ) и стирол - ДМФ ( $86 \cdot 10^{-6}$  сек $^{-1}$ ) при  $75^\circ$  и соотношении мономер - растворитель, равном  $3/2$ , близки к величинам, рассчитанным по уравнению (1) (табл. 2).

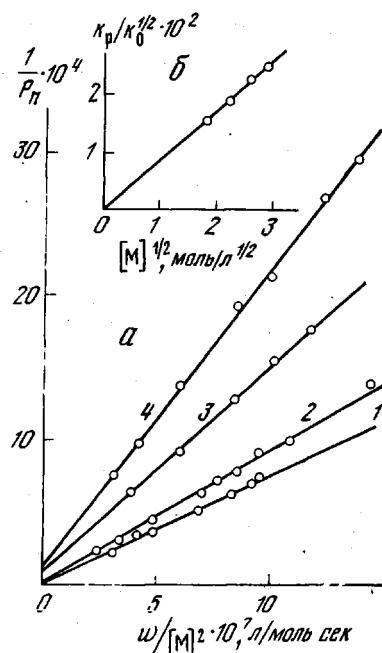


Рис. 2.

Малая скорость распада ДАК в АЦН хотя и способствует увеличению  $t$ , но не может привести к столь высокому его значению, которое наблюдается при полимеризации стирола в АЦН. Методом ингибиравания полимеризации хлорным железом показано, что скорость расхода ингибитора изменяется с разбавлением лишь постольку, поскольку при этом изменяется  $k_{\text{расп}}$  ДАК, о чем свидетельствует независимость отношения  $[\text{FeCl}_3]/tk_{\text{расп}}$  от концентрации мономера (в условиях эксперимента оно равно  $(5,25; 5,30; 5,30) \cdot 10^{-2}$  моль/л при полимеризации с содержанием стирола 80, 60, 40 об.%,  $\tau$  — период индукции). Это в свою очередь указывает на то, что концентрация мономера не влияет на эффективность инициирования  $f$ . Следовательно, основной причиной, обусловливающей отклонение порядка реакции по мономеру от единицы при полимеризации стирола в растворе АЦН, является зависимость от разбавления отношения констант  $k_p/k_o^{1/2}$ . Нахождение этих величин (рис. 2) из сопоставления скорости и степени полимеризации  $\bar{P}_n$ , связанных между собой по уравнению

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1/2(1+\lambda)k_o}{k_p^2} \frac{w}{[\text{M}]^2} + \frac{k_o}{k_p} \frac{[\text{S}]}{[\text{M}]} + \frac{k_m}{k_p}, \quad (2)$$

действительно показало, что они линейно зависят от  $[\text{M}]^{1/2}$  ( $k_p/k_o^{1/2} \cdot 10^2 = 2,50, 2,30, 1,90, 1,56$  (л/моль·сек) $^{1/2}$  для  $[\text{M}] = 100, 80, 60$  и 40 об. % соответственно, 60°). Величина  $(k_p/k_o^{1/2})k_{\text{расп}}[\text{M}]$  пропорциональна концентрации мономера в степени 1,65, что довольно близко к значению 1,6, найденному из зависимости от  $[\text{M}]$  валовой скорости полимеризации. По известным величинам скорости полимеризации  $k_p/k_o^{1/2}$  и  $k_{\text{расп}}$  определена эффективность инициирования полимеризации в растворе АЦН, равная 0,62 при  $[\text{M}] = 60\%$ . В последующих расчетах скорости инициирования полагали, что  $f = 0,6$ . В табл. 1 приведены значения отношения  $k_p/k_o^{1/2}$  при различных температурах, вычисленные на основании знания скорости полимеризации, константы распада ДАК (табл. 2) и эффективности инициирования.

Константа передачи цепи на АЦН  $k_s/k_p$  при 60° оказалась порядка  $3 \cdot 10^{-5}$ .

Одной из причин зависимости отношения  $k_p/k_o^{1/2}$  от концентрации мономера является, по-видимому, малая вязкость АЦН по сравнению с вязкостью стирола (0,289 и 0,455 спуз при 60°), что приводит к уменьшению вязкости полимеризата  $\eta$  и увеличению  $k_o$  по мере разбавления стирола ацетонитрилом. Обратно пропорциональная зависимость константы обрыва от вязкости раствора показана во многих случаях, в том числе и для стирола [8].

Кроме того, необходимо иметь в виду, что АЦН является плохим растворителем для полистирола и даже осадителем для полимера с большой молекулярной массой. При разбавлении мономера ацетонитрилом уменьшается растворяющая способность среды, что может привести к различиям в форме полимерных цепей в зависимости от концентрации мономера и влиять на величины констант скоростей реакций роста и обрыва. Некоторая косвенная информация о качестве растворителя и форме макромолекул в нем может быть получена из величины параметра  $a$  в уравнении Марка — Хаувинка, который, как известно, принимает значения от 0,5 до 1,0, возрастаая при переходе от термодинамически плохого ( $\Theta$ -растворитель) к хорошему растворителю. Этот параметр можно определить непосредственно из кинетических данных по методу Багдасарьяна [2]. Оказалось, что  $a$  уменьшается от 0,76 при  $[\text{M}] = 100$  об. % до 0,61 при  $[\text{M}] = 40$  об. % (рис. 3), что указывает на снижение качества полимеризата как растворителя полистирола. Полимерные цепи в плохом растворителе находятся в виде более плотных клубков, чем в хорошем.

Как отмечается в работе [9], доступ мономерных молекул внутрь такого клубка будет затруднен, что приведет к меньшей концентрации мономера вблизи активных центров растущих полимерных радикалов и снижению скорости роста. Кроме того, в плохом растворителе обрыв радикалов также, по-видимому, осуществляется с меньшей скоростью, так как свертывание макромолекул в клубках препятствует взаимодействию полимерных радикалов. Следовательно, суммарный эффект будет определяться тем, какая из констант, входящих в отношение  $k_p/k_o^{1/2}$ , в большей степени зависит от качества растворителя. В работе [10] сообщается о снижении величины  $k_p/(k_o\eta)^{1/2}$  при добавлении к стиролу и MMA этилового и изопропилового спирта.

Рассматриваемые здесь явления характерны лишь для системы стирол — АЦН, так как полимеры MMA и MA лучше, чем полистирол, растворимы в АЦН, а ДМФ хорошо растворяет все указанные полимеры, в связи с чем при полимеризации в растворе не происходит значительных изменений формы полимерных цепей из-за изменения качества растворителя по сравнению с блочной реакцией. Это способствует менее резкой зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера, чем в случае стирола — АЦН. Кроме того, при полимеризации в растворе ДМФ скорость инициирования ДАК мало зависит от концентрации мономера, так как распад ДАК в ДМФ протекает со скоростью, близкой к наблюдаемой в стироле и MMA (табл. 2). Найденная нами по методу [4]  $k_{\text{расп}}$  ДАК в ДМФ ( $10 \cdot 10^{-6}$  сек $^{-1}$  при  $60^\circ$ ) хорошо согласуется с литературными данными.

Полимеризация MMA в растворе АЦН и ДМФ может быть объяснена с точки зрения влияния вязкости среды на константу обрыва, а также уменьшения при разбавлении ацетонитрилом константы распада ДАК, о чем свидетельствует линейная зависимость величины  $w/(k_{\text{расп}}\eta)^{1/2}$  от концентрации мономера (рис. 4, а). При этом в зависимости от соотношения вязкостей мономера и растворителя величина  $m$  может быть больше (MMA — АЦН) или меньше (MMA — ДМФ) единицы ( $\eta_{\text{MMA}}=0,344$ ,  $\eta_{\text{АЦН}}=-0,289$ ,  $\eta_{\text{ДМФ}}=0,575$  спуз,  $60^\circ$ ). Отношения констант  $k_p/k_o^{1/2}$ , приведенные в табл. 1, так же, как и для стирола, найдены по известной валовой скорости и скорости инициирования полимеризации.

Полимеризация, инициированная ПБ, в меньшей степени зависит от концентрации мономера, чем при инициировании ДАК, что связано с независимостью от разбавления скорости инициирования [2]. Отклонения от идеальной кинетики при полимеризации MMA могут быть полностью объяснены влиянием вязкости среды на константу скорости обрыва (рис. 4, б). По известным константам  $k_p/k_o^{1/2}$  определена скорость инициирования полимеризации перекисью бензоила:  $w_{\text{ин}}/[\text{ПБ}]=4,45 \cdot 10^{-6}$  сек $^{-1}$  (стирол) и  $5,15 \cdot 10^{-6}$  сек $^{-1}$  (MMA), что совпадает с литературными данными [2].

При полимеризации MA в растворе ДМФ обнаружена аномальная за-

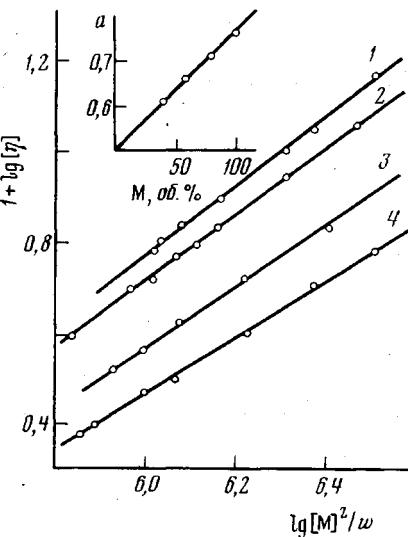


Рис. 3. Определение констант уравнения Марка — Хаувинка из кинетических данных полимеризации стирола в растворе АЦН;  $[M]=100$  (1), 80 (2), 60 (3), 40 об. % (4). Зависимость константы  $a$  от состава полимеризата

Рис. 4. a.  $w/(k_{\text{расп}}\eta)^{1/2}$  в зависимости от соотношения вязкостей мономера и растворителя

Рис. 4. б. Установление констант скорости инициирования полимеризации

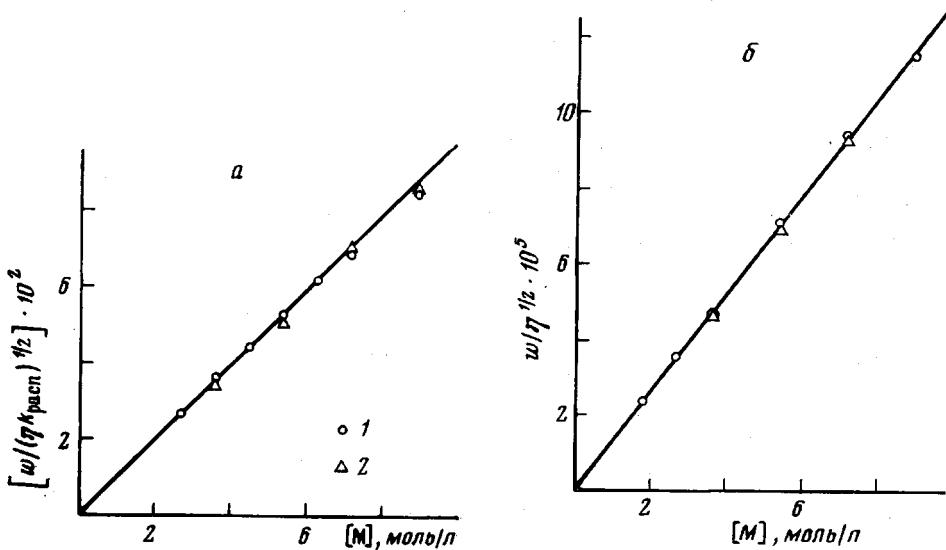


Рис. 4. Зависимость отношения  $w/(\eta k_{\text{расп}})^{1/2}$  (а) и  $w/\eta^{1/2}$  (б) от концентрации мономера при полимеризации MMA в растворе АЦП (1) и ДМФ (2); температура 60°, а – инициатор ДАК ( $1,88 \cdot 10^{-4}$  моль/л), б – инициатор ПБ ( $8 \cdot 10^{-4}$  моль/л)

висимость скорости не только от концентрации мономера, но и инициатора (табл. 1), причем порядок по мономеру выше, чем в случае MMA. Из сравнения скорости и степени полимеризации по уравнению (2) определено отношение констант  $k_p/k_o^{1/2}$  при полимеризации в растворе АЦН и ДМФ (обрыв – диспропорционирование [2]) (рис. 5), различия между которыми (табл. 1) находятся в соответствии с изменением вязкости реакционной среды в зависимости от природы растворителя. Наблюдаемая величина порядка по мономеру при полимеризации в растворе АЦН может быть обусловлена зависимостью  $k_o$  и скорости инициирования от разбавления. Характер зависимости скорости полимеризации в ДМФ от концентрации инициатора ( $n=0,56$ ) указывает на ингибирующее действие растворителя,

что приводит также и к увеличению  $m$  [2]. Из рис. 5 видно, что константа скорости передачи цепи на ДМФ значительно выше, чем на АЦН. Так как  $k_w/k_p$  для МА не больше  $0,3 \cdot 10^{-5}$  (если считать, что в АЦН  $k_s/k_p=0$ ), то константа скорости передачи цепи на ДМФ  $\sim 8 \cdot 10^{-5}$ . Радикалы, образующиеся из молекул ДМФ при передаче цепи, имеют, по-видимому, менее высокую реакционную способность, чем полимерные радикалы МА, что и приводит к замедлению полимеризации. Радикалы MMA и стирола обладают меньшей реакционностью, более близкой к радикалам ДМФ, в связи с чем ингибирующий эффект ДМФ на полимеризацию этих мономеров не обнаружен.

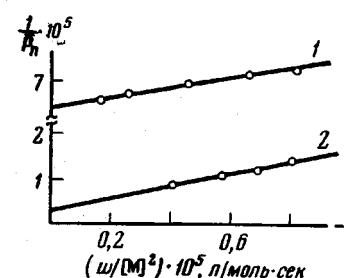


Рис. 5. Зависимость  $1/P_n$  от  $w/[M]^2$  при полимеризации МА в растворе ДМФ (1) и АЦН (2),  $[M] = 60$  об. %, 60°

рассматриваемые в данной работе растворители имеют высокую диэлектрическую проницаемость и характеризуются сильными электронодорными свойствами [11], в связи с чем сольватируют частицы электрофильного характера. К таким частицам относятся, в частности, свободные радикалы, обладающие значительным сродством к электрону. Следовательно, при полимеризации в донорных растворите-

лях следует ожидать сольватацию полимерных радикалов молекулами растворителя, как это предполагается при полимеризации стирола в растворе ацетона [12], MMA [13] и акриловой кислоты [14] в растворе диметилсульфоксида. Такая сольватация может рассматриваться как комплексообразование. Комплексообразование или сольватация молекулами растворителя полимерных радикалов снижает их реакционную способность и приводит к уменьшению констант скорости реакций с участием сольвированных радикалов, причем в зависимости от найденных кинетических закономерностей предполагается, что комплексообразование влияет в большей степени на ту или иную стадию процесса полимеризации (рост [12], обрыв [13], рост и обрыв, но преимущественно рост [14]). Однако сольватация полимерных радикалов растворителем должна снижать как скорость роста, так и обрыва полимерных цепей, и эти изменения могут компенсировать действие друг друга, приводя к малой зависимости валовой скорости полимеризации от степени сольватации радикалов. Наблюдаемое же ускорение или замедление процесса в растворе по сравнению с идеальным эффектом разбавления может быть связано не только с комплексообразованием, но и с влиянием других факторов. В нашем случае полимерные радикалы, по-видимому, сольватируются растворителями, однако кинетические эффекты полимеризации MMA в растворе удается объяснить, не прибегая к предположению о преимущественном влиянии сольватации радикалов на какую-то отдельную стадию реакции.

Положение меняется при полимеризации мономеров, способных сольвировать радикалы, что должно способствовать стадии роста [15]. Этот эффект более существен для полимеризации стирола, чем MMA или MA из-за различия в их электронодонорных свойствах. Возможно, что сольватация радикалов мономером при полимеризации стирола является одной из причин найденных нами высоких значений кинетического порядка полимеризации по мономеру.

Саратовский государственный университет  
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию  
3 VII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, «Химия», 1964.
2. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
3. А. F. Moroni, Makromolek. Chem., 105, 43, 1967.
4. Н. В. Кохсевников, С. И. Гайваронская, Л. Т. Леонтьева, Н. Б. Чумаевский, Сб. Кинетика и механизм радикальных и полимеризационных процессов, Саратовский гос. ун-т, 1973, стр. 85.
5. Gy. Argay, K. Sasvari, Acta crystallogr., B27, 1851, 1971.
6. A. V. Tobolsky, C. E. Rogers, R. D. Brickman, J. Amer. Chem. Soc., 82, 1277, 1960.
7. S. N. Khanna, S. R. Chatterjee, U. S. Nandi, S. R. Palit, Trans. Faraday Soc., 58, 1827, 1962.
8. G. M. Burnett, G. G. Cameron, S. N. Joiner, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 69, 322, 1973.
9. Н. И. Гальперина, В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, В. Д. Мусеев, Высокомолек. соед., Б18, 384, 1976.
10. K. Ito, J. Polymer Sci., 12, A-1, 2581, 1974.
11. В. Гутман, Химия координационных соединений в неводных растворах, «Мир», 1971.
12. S. Russo, J. Macromolec. Sci., A9, 1385, 1975.
13. S. N. Gupta, U. S. Nandi, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1493, 1970.
14. Н. И. Гальперина, Т. А. Гугунава, В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., А17, 1455, 1975.
15. G. Henrici-Olive, S. Olive, Z. phys. Chem., 47, 286, 1965; 48, 35, 51, 1966.

THE EFFECT OF ACETONITRILE AND DIMETHYL FORMAMIDE  
ON FREE RADICAL POLYMERIZATION OF CERTAIN VINYL MONOMERS

*Kozhevnikov N. V., Stepukhovich A. D.*

S u m m a r y

The main kinetic characteristics are obtained for the polymerization of styrene, methyl methacrylate and methyl acrylate in solution of acetonitrile and dimethyl formamide initiated by dinitrile of nitroisobutyric acid and bensoyl peroxide. It is shown that a solvent effects the rate of polymerization initiation by dinitrile of nitroisobutyric acid, as well as another stages of the process that leads to the relationship for the constants of rate  $k_p/k_o^{1/2}$  and monomer concentration and to the deviation of the total polymerization kinetic parameters in solution from those ideal. The effect of solvent on the constants of propagation and termination rate can be related to their dependence on a viscosity of medium (diffusionally controlled termination), the solvation of polymeric radicals by the molecules of solvent and monomer, the form of macromolecules in solution that vary when dissolving.

---