

УДК 541.64:542.952

**О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛМЕТИЛ-*тетрет*-БУТИЛПЕРОКСИДА  
С ВИНИЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ**

**Воронов С. А., Токарев В. С., Ластухин Ю. А.,  
Пучин В. А.**

Рассмотрена кинетика радикальной сополимеризации диметилвинилэтинилметил-*тетрет*-бутилпероксида с винильными мономерами на начальной стадии превращения как частный случай ингибираванной полимеризации. Приведены возможные элементарные реакции и выведены уравнения скорости этого процесса, исходя из предположения о преимущественном обрыве полимерных радикалов в результате передачи цепи на пероксидный мономер. Приведенные экспериментальные данные указывают на правомерность этого предположения при концентрации пероксидного мономера от 20 до 100 мол. % в смеси, а предложенное уравнение скорости удовлетворительно описывает этот процесс в указанном интервале концентраций. Это подтверждает сделанный ранее вывод о слабом ингибиющем действии диметилвинилэтинилметил-*тетрет*-бутилпероксида. Найдены корреляционные уравнения, связывающие величины констант передачи на пероксидный мономер с параметрами  $Q$  и  $e$  винильных мономеров.

В предыдущих работах показано [1, 2], что сополимеры на основе диметилвинилэтинилметил-*тетрет*-бутилпероксида (ВЭП) перспективны для получения многокомпонентных полимерных материалов. Кроме того, установлено, что своеобразной особенностью пероксидного мономера является то, что он в реакциях радикальной полимеризации проявляет свойства мономера, инициатора и слабого ингибитора [3].

Цель настоящей работы — изучение кинетических особенностей сополимеризации ВЭП с винильными мономерами на начальных стадиях превращения.

В связи с тем, что ВЭП одновременно участвует в различных радикальных реакциях, описание его сополимеризации с точки зрения кинетики представляет определенную сложность. Соблюдая единый подход с работой [3] и рассматривая его сополимеризацию как частный случай ингибираванной (вырожденной) полимеризации, можно записать следующие уравнения элементарных реакций.

I. Инициирование осуществляется первичными радикалами, которые образуются как при распаде дополнительного введенного инициатора  $I$ , так и самого ВЭП



Скорость образования полимерных радикалов, исходя из аддитивности процесса инициирования

$$\frac{d(R_A^{\cdot})}{dt} = 2k_{11}f_{1A}[I] + 2k_{12}f_{2A}[B] \quad (1)$$

$$\frac{d(R_B^{\cdot})}{dt} = 2k_{11}f_{1B}[I] + 2k_{12}f_{2B}[B], \quad (2)$$

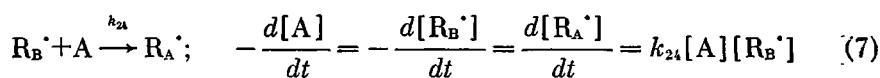
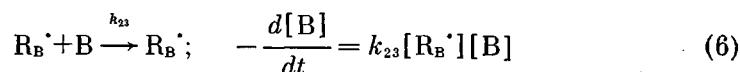
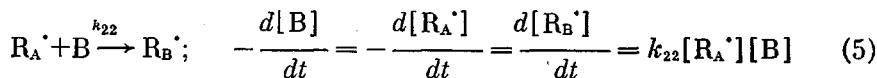
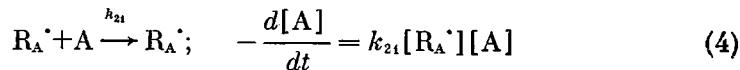
где  $R_A^\cdot$  и  $R_B^\cdot$  – радикалы винильного мономера (A) и ВЭП(B);  $f_{1A}$ ,  $f_{2A}$ ,  $f_{1B}$ ,  $f_{2B}$  – соответствующие эффективности инициирования.

Суммируя уравнения (1) и (2), получим

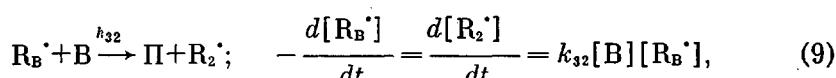
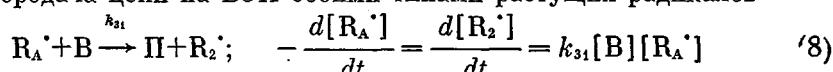
$$\frac{d[R_A^\cdot + R_B^\cdot]}{dt} = 2k_{11}f_1[I] + 2k_{12}f_2[B], \quad (3)$$

где  $f_1 = \frac{f_{1A}[A] + f_{1B}[B]}{[A] + [B]}$  и  $f_2 = \frac{f_{2A}[A] + f_{2B}[B]}{[A] + [B]}$

II. Рост цепи описывается уравнениями



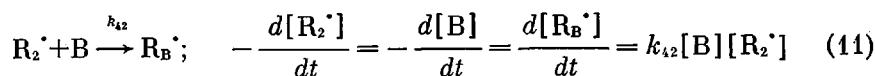
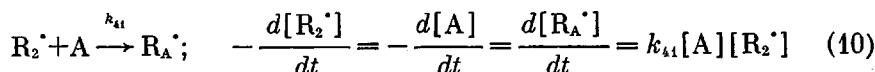
III. Передача цепи на ВЭП обоими типами растущих радикалов



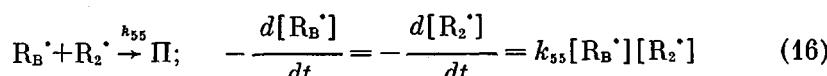
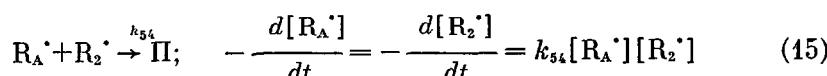
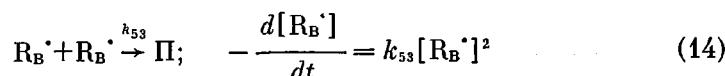
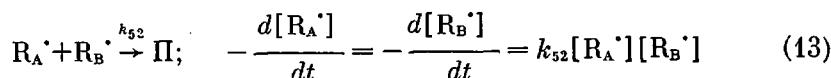
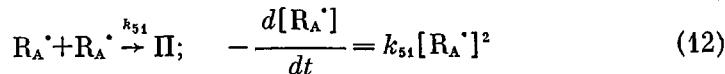
где  $\Pi$  – полимер;  $R_2^\cdot$  – вторичные радикалы.

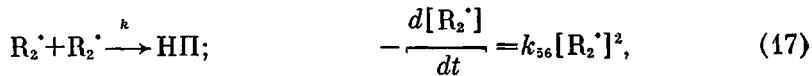
Ранее показано [3], что константа передачи цепи на ВЭП значительно выше, чем для других винильных мономеров. Поэтому долей реакции передачи цепи на второй сомономер пренебрегаем.

IV. Регенерация цепи



V. Обрыв цепи возможен при взаимодействии всех типов радикалов





где НП — неактивные продукты.

На начальных стадиях превращения участием пероксидного сополимера в этих реакциях можно пренебречь.

Выражая  $[R_A \cdot]$  из уравнения стационарности [4]  $k_{22}[R_A \cdot][B] = k_{24}[R_B \cdot][A]$  (18), сумму уравнений (4)–(7) можно записать

$$-\frac{d[A+B]}{dt} = k_{24}[R_B \cdot][B](r_1 F^2 + 2F + r_2) \quad (19)$$

где  $F = [A]/[B]$ ,  $r_1 = k_{21}/k_{22}$  и  $r_2 = k_{23}/k_{24}$ .

Кроме того, условие стационарности требует, чтобы суммарная концентрация радикалов была постоянна

$$\frac{d[R_A \cdot + R_B \cdot + R_2 \cdot]}{dt} = 0 \quad (20)$$

Суммируя уравнения (3)–(17), за исключением (4)–(7), получаем

$$\begin{aligned} \frac{d[R_A \cdot + R_B \cdot + R_2 \cdot]}{dt} &= 2k_{11}f_1[I] + 2k_{12}f_2[B] - k_{51}[R_A \cdot]^2 - 2k_{52}[R_A \cdot][R_B \cdot] - \\ &- k_{53}[R_B \cdot]^2 - 2k_{54}[R_A \cdot][R_2 \cdot] + 2k_{55}[R_B \cdot][R_2 \cdot] - k_{56}[R_2 \cdot]^2, \end{aligned} \quad (21)$$

которое легко преобразуется к виду

$$\begin{aligned} 2k_{11}f_1[I] + 2k_{12}f_2[B] &= k_{51}[R_A \cdot]^2 + 2k_{52}[R_A \cdot][R_B \cdot] + \\ &+ k_{53}[R_B \cdot]^2 + \alpha_1 k_{31}[R_A \cdot][B] + \alpha_2 k_{32}[R_A \cdot][B], \end{aligned} \quad (22)$$

где  $\alpha$  — общее число каждого типа растущих радикалов, оборвавшихся в результате реакции передачи цепи:

$$\alpha_1 = (1 + \lambda_{x1})(1 - q_1) \text{ и } \alpha_2 = (1 + \lambda_{x2})(1 - q_2)$$

Причем  $\lambda_x$  — доля реакции обрыва за счет взаимодействия вторичных и полимерных радикалов

$$\lambda_{x1} = \frac{k_{54}[R_A \cdot][R_2 \cdot]}{k_{54}[R_A \cdot][R_2 \cdot] + k_{56}[R_2 \cdot]^2} \text{ и } \lambda_{x2} = \frac{k_{55}[R_B \cdot][R_2 \cdot]}{k_{53}[R_B \cdot][R_2 \cdot] + k_{56}[R_2 \cdot]^2},$$

а  $q$  — вероятность регенерации цепи:

$$q_1 = \frac{k_{41}[A][R_2 \cdot]}{k_{31}[R_A \cdot][B]} \text{ и } q_2 = \frac{k_{32}[B][R_2 \cdot]}{k_{42}[R_B \cdot][B]}$$

Если обрыв реакционных центров происходит в основном вследствие реакции передачи цепи, т. е.

$\alpha_1 k_{31}[R_A \cdot][B] + \alpha_2 k_{32}[R_A \cdot][B] \gg k_{51}[R_A \cdot]^2 + 2k_{52}[R_A \cdot][R_B \cdot] + k_{53}[R_B \cdot]^2$ , (23)  
тогда первыми тремя членами первой части уравнения (21) можно пренебречь

$$2k_{11}f_1[I] + 2k_{12}f_2[B] \approx \alpha_1 k_{31}[R_A \cdot][B] + \alpha_2 k_{32}[R_A \cdot][B] \quad (24)$$

Совместное решение уравнений (18), (19) и (24) приводит к следующему выражению для скорости сополимеризации  $v$ :

$$v = -\frac{d[A+B]}{dt} = \frac{(2k_{11}f_1[I] + 2k_{12}f_2[B])(r_1 F^2 + 2F + r_2)}{\alpha_1 \frac{k_{31}}{k_{21}} r_1 F + \alpha_2 \frac{k_{32}}{k_{23}} r_2} \quad (25)$$

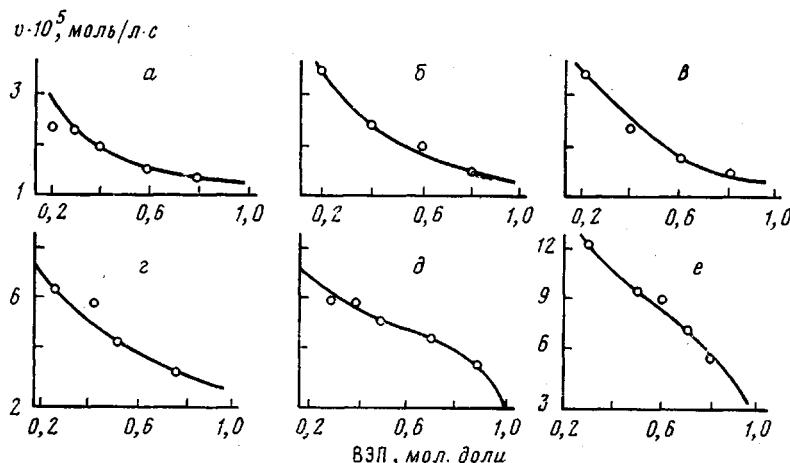
или

$$v = \frac{v_{us}(r_1 F^2 + 2F + r_2)}{\left( \alpha_1 \frac{k_{31}}{k_{21}} r_1 F + \alpha_2 \frac{k_{32}}{k_{23}} r_2 \right)} \quad (26)$$

Отличие полученных уравнений скорости сополимеризации от известных в том, что они учитывают специфическую роль ВЭП как инициатора, а также передатчика цепи с ингибирующим действием. Нетрудно видеть, что при  $F=0$  уравнения (25) и (26) тождественно превращаются в уравнение для скорости гомополимеризации ВЭП [3]

$$v_{F=0} = \frac{v_{\text{ин}} k_{23}}{\alpha_2 k_{32}}$$

Величины  $k_{31}/k_{21}$  и  $k_{32}/k_{23}$  соответствуют соотношению констант передачи цепи на ВЭП к константе роста для сомономеров А и В. Располагая значениями  $r_1$  и  $r_2$ ,  $v_{\text{ин}}$ , а также  $v$  легко рассчитать  $\alpha_1(k_{31}/k_{21})$  и  $\alpha_2(k_{32}/k_{23})$  для любой пары сомономеров из линейной зависимости  $\frac{v_{\text{ин}}}{v} (r_1 F^2 + 2F + r_2) = f(F)$ . При графическом изображении этой зависимости тангенс угла наклона равен  $\alpha_1(k_{31}/k_{21}) r_1$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат,  $-\alpha_2(k_{32}/k_{23})$



Зависимость  $v$  от концентрации ВЭП в мономерной смеси со стиролом (a), акрилонитрилом (b), акриловой кислотой (c), диметилвинилкарбинолом (d), метакриловой кислотой (e) и малеиновым ангидридом (e)

$/k_{23}) r_2$ . Кроме того, линейность этой зависимости определяет возможность применения уравнений (25) и (26) в данном интервале значений  $F$ , или выполнение условия (23).

С применением этого метода, по данным табл. 1, были рассчитаны значения  $\alpha_1(k_{31}/k_{21})$  и  $\alpha_2(k_{32}/k_{23})$  аппроксимацией по методу наименьших квадратов, которые приведены в табл. 2. При расчетах принимали, что  $f_1$  и  $f_2$  не зависят от состава мономерной смеси. Расчет  $k_{11} \cdot f_1$  проводили по данным  $k_{11} = 1,18 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{30000}{RT}\right)$ ,  $c^{-1}$  и  $f=0,9$  [4], а  $k_{12} \cdot f_2$  использова-

ли определенное нами ранее [3].

Из табл. 2 видно, что  $\alpha_1(k_{31}/k_{21})$  уменьшается по мере возрастания сопряжения π-связей мономера А, что связано с образованием малоактивных растущих радикалов  $R_A$ , участвующих в реакциях передачи цепи.

В дальнейшем по уравнению (26) рассчитаны теоретические кривые зависимости  $v$  от состава мономерной смеси (рисунок). Видно, что экспериментальные точки удовлетворительно совпадают с теоретическими кривыми в области значений  $[ВЭП] \geq 20$  мол. %, ниже которой, очевидно, условие (23) не выполняется, т. е. долей реакции обрыва при взаимодействии

Таблица 1

Характеристика процесса сополимеризации ВЭП ( $M_1$ ) с винильными мономерами ( $M_2$ ) при  $60^\circ$

Мольное соотношение $M_1 : M_2$	[ПБ] · $10^2$ , моль/л	Суммарная концентрация мономеров, моль/л	Растворитель	Скорость сополимеризации, $v \cdot 10^6$ , моль/л·с	Значения $r$ по работе [5]	
					$r_1$	$r_2$
<b>В Э П : стирол</b>						
0,2 : 0,8	3,0	4,0	ацетон	2,36	$1,56 \pm 0,15$	$0,61 \pm 0,07$
0,3 : 0,7				2,25		
0,4 : 0,6				2,02		
0,6 : 0,4				1,52		
0,8 : 0,2				1,34		
<b>В Э П : акрилонитрил</b>						
0,2 : 0,8	3,0	4,0	ацетон	3,46	$1,183 \pm 0,0$	$0,038 \pm 0,0$
0,4 : 0,6				2,33		
0,6 : 0,4				1,92		
0,8 : 0,2				1,46		
<b>В Э П : метакриловая кислота</b>						
0,1 : 0,9	3,0	4,0	ацетон	13,64	$0,45 \pm 0,13$	$0,25 \pm 0,07$
0,3 : 0,7				5,70		
0,4 : 0,6				5,53		
0,5 : 0,5				4,79		
0,7 : 0,3				3,95		
0,9 : 0,1				3,00		
<b>В Э П : малеиновый ангидрид*</b>						
0,3 : 0,7	3,0	4,0	ацетон	12,86	$0,36 \pm 0,12$	$0,006 \pm 0,06$
0,5 : 0,5				10,02		
0,6 : 0,4				9,83		
0,7 : 0,3				7,83		
0,8 : 0,2				5,99		
<b>В Э П : акриловая кислота</b>						
0,2 : 0,8	2,0	5,20	бензол	3,35	$1,12 \pm 0,15$	$0,105 \pm 0,04$
0,4 : 0,6		4,25		2,17		
0,6 : 0,4		3,25		1,68		
0,8 : 0,2		2,75		1,39		
<b>В Э П : диметилвинилэтинилкарбинол**</b>						
0,25 : 0,75	0	6,90	в массе	6,5	$0,69 \pm 0,21$	$1,58 \pm 0,19$
0,4 : 0,6		6,34		6,2		
0,5 : 0,5		6,00		5,6		
0,75 : 0,25		5,32		3,6		

\* Константы сополимеризации определены аналогично работе [5].

\*\* При  $70^\circ$ .

Таблица 2

Константы, характеризующие передачу цепи при сополимеризации ВЭП с винильными мономерами при  $60^\circ$

Мономер А	$Q^*$	$e^*$	$\alpha_1 \cdot \frac{k_{31}}{k_{21}}$	$\alpha_2 \cdot \frac{k_{22}}{k_{23}}$
Стирол	1,0	-0,8	0,0289	0,0465
Акрилонитрил	0,6	1,2	0,0617	0,0467
Малеиновый ангидрид	0,23	2,25	0,309	0,0177
Акриловая кислота	1,15	0,77	0,0624	0,0370
Метакриловая кислота	2,34	0,65	0,0330	0,0261
Диметилвинилэтинилкарбинол ** [5]	2,08	-0,7	0,0133	0,0360

\* Данные работы [11].

\*\*  $70^\circ$ .

вии двух полимерных радикалов пренебрегать нельзя. Довольно высокая концентрация ВЭП, при которой происходит отклонение от уравнения (26), указывает на слабые ингибирующие свойства ВЭП. Следовательно, предложенное уравнение скорости не может быть применено ко всему интервалу значений  $F$ , однако описывает широкую его область от 0 до 4.

В работе [6] предложена зависимость констант передачи цепи от  $Q$  и  $e$ . В связи с тем что из кинетических измерений невозможно раздельно определить  $\alpha_1$  и  $k_{31}/k_{21}$ , соответствующее корреляционное уравнение можно представить в виде

$$\alpha_1 \frac{k_{31}}{k_{21}} = \frac{Q_B'}{Q_A} \exp[-e_A(e_B' - e_A)] \quad (27)$$

Из диаграммы  $Q - e$  были определены  $Q_B'$  и  $e_B'$  для ВЭП как передатчика цепи, они составили соответственно 0,028 и -0,64. Вычисленные по уравнению (27) значения  $\alpha_1(k_{31}/k_{21})$  в сопоставлении с экспериментально

Таблица 3

Константы, характеризующие передачу цепи на ВЭП винильными мономерами

Сомономер А	Значения $\alpha_1 (k_{31}/k_{21})$		
	вычислено по уравнению		найдено экспериментально
	(27)	(29)	
Стирол	0,0318	0,0254	0,0289
Акрилонитрил	0,424	0,4030	0,0617
Малеиновый ангидрид	8,030	0,3350	0,3090
Акриловая кислота	0,0726	0,0539	0,0624
Метакриловая кислота	0,0277	0,0320	0,0330
Диметилвинилэтенилкарбинол	0,0140	0,0167	0,0133
ВЭП	0,0150	0,0177	0,0178 *

\* Данные работы [3].

найденными приведены в табл. 3. Видно, что наблюдается удовлетворительное совпадение теоретических и экспериментальных величин  $\alpha_1(k_{31}/k_{21})$ . Заметное расхождение в случае малеинового ангидрида и акрилонитрила связано с тем, что использованная зависимость не учитывает влияния величин  $Q$  и  $e$  на  $\alpha$ . Применив корреляционное уравнение в более общем виде [7]

$$\lg \alpha_1 \frac{k_{31}}{k_{21}} = A + B \lg Q + C e, \quad (28)$$

( $A$ ,  $B$  и  $C$  – коэффициенты, найденные по данным табл. 2) аппроксимацией по методу наименьших квадратов, получаем

$$\lg \alpha_1 \frac{k_{31}}{k_{21}} = -1,4089 - 0,6423 \lg Q + 0,2328 e \quad (29)$$

Рассчитанные по уравнению (29) величины  $\alpha_1(k_{31}/k_{21})$  приведены в табл. 3, и в данном случае наблюдается лучшая сходимость между расчетными и экспериментальными данными.

Таким образом, анализ уравнений (29) и полученных значений  $Q_B'$  и  $e_B'$  показывает, что увеличение сопряжения двойной связи мономера и электронодонорных свойств заместителей при ней вызывает уменьшение констант передачи цепи. Это может служить доказательством предположения [3], что передача цепи на ВЭП происходит за счет электроотрицательной группы  $O : O$ .

Винильные мономеры стирол, нитрил акриловой кислоты, акриловую кислоту, метакриловую кислоту и диметилвинилэтенилкарбинол очищали

известными методами [8], перед опытами разгоняли в токе аргона и использовали свежеперегнанными. Малеиновый ангидрид очищали перекристаллизацией [8]. Физико-химические константы мономеров совпадали с литературными. ВЭП синтезировали и очищали по методике работы [9]. Органические растворители ацетон и бензол использовали марки х.ч., перед опытами разгоняли. Перекись бензоила очищали так же, как в работе [10]; она содержала  $[O]_{\text{акт}}$  6,50% (теоретически 6,60%). Скорость сополимеризации рассчитывали аппроксимацией по методу наименьших квадратов до глубины превращения 10%. Конверсию мономеров определяли сочетанием дилатометрии и гравиметрии [8].

Львовский политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
11 V 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, С. А. Воронов, М. С. Британ, В. С. Токарев, В. И. Шевчук, А. И. Кожарский, Авт. свид. 427957, 1973; Бюлл. изобретений, 1974, № 18.
2. В. А. Пучин, Р. В. Узина, С. А. Воронов, М. С. Достян, В. С. Токарев, Ю. А. Ластухин, А. С. Заиченко, З. Г. Усова, Авт. свид. 565043, 1976; Бюл. изобретений, 1977, № 26.
3. С. А. Воронов, В. А. Пучин, В. С. Токарев, Ю. А. Ластухин, Высокомолек. соед., А22, 575, 1980.
4. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 300.
5. С. А. Воронов, В. А. Пучин, В. С. Токарев, Ю. А. Ластухин, Высокомолек. соед., Б19, 18, 1977.
6. N. Furman, P. B. Mesrobian. J. Amer. Chem. Soc., 76, 3281, 1954.
7. С. А. Воронов, В. А. Пучин, В. С. Токарев, Л. А. Косик, Е. М. Киселев, Высокомолек. соед., Б20, 577, 1978.
8. Энциклопедия полимеров, т. I–III, «Советская энциклопедия», 1972–1977.
9. Т. И. Юрженко, М. Р. Виленская, Э. И. Хугорской, Ж. органич. химии, 2, 1161, 1966.
10. В. Л. Антоновский, Органические перекисные инициаторы, «Химия», 1972, стр. 448.
11. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 605.

---

#### ON SOME FEATURES OF COPOLYMERIZATION OF DIMETHYLVINYLETHYNYL METHYL-*tret*-BUTYLPEROXIDE WITH VINYL MONOMERS

*Voronov S. A., Tokarev V. S., Lastukhin Yu. A., Puchin V. A.*

#### Summary

As a partial case of inhibited polymerization, the kinetics of radical copolymerization of dimethylvinylethynylmethyl-*tret*-butylperoxide with vinyl monomers at the initial stage of conversion, has been considered. The possible elementary reactions were carried out and the equations for the rate of the process were derived under the assumption about predominant scission of polymeric radicals because of the chain transfer to peroxide monomer. Adduced experimental data indicated the rightfulness of this assumption for the concentration range of peroxide monomer, 20 to 100 mole %, in mixture, and an equation proposed for the reaction rate, satisfactorily described this process within mentioned concentration range. This confirms the conclusion, made before, about weak inhibitive action of dimethylvinylethynylmethyl-*tret*-butylperoxide. The correlation equations were also found that relate the magnitudes of chain transfer constants to peroxide monomers with parameters  $Q$  and  $e$  of vinyl monomers.