

УДК 541.64:547.269.1

**РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ АЛИФАТИЧЕСКИМИ
МЕРКАПТАНАМИ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

*Сорокина Л. И., Радбиль Т. И., Сорокина Г. Н.,
Штаркман Б. Ш.*

Изучена высокотемпературная радикальная полимеризация метилметакрилата, инициированная трет-бутилпербензоатом в присутствии ряда алифатических меркаптанов. Определены константы передачи на мономер и меркаптосоединения. Введение меркаптанов практически не влияет на скорость процесса на начальных стадиях, но существенно изменяет характер полимеризации при высоких степенях конверсии.

Реакции передачи цепи органическими растворителями явились предметом многочисленных исследований. Однако влияние передатчиков цепи — меркаптосоединений, выполняющих роль регуляторов ММ, на кинетику и механизм полимеризации виниловых мономеров изучено недостаточно.

В данной работе подробно исследована полимеризация ММА в присутствии ряда эффективных регуляторов ММ в интервале температур 120—150°.

ММА содержал 99,9% основного вещества (d_4^{20} 0,936 г/см³; n_D^{20} 1,4316; т. кип. 100°/1013,25 гПа).

Инициатор — трет-бутилпербензоат (*трет*-БПБ) содержал 96,5% основного вещества, d_4^{20} 1,040 г/см³, n_D^{20} 1,5000, т. кип. 77°/2,67 гПа. Изучение полимеризации ММА проводили в присутствии следующих меркаптанов: нормального бутилмеркаптана (*н*-БМ), d_4^{20} 0,8397 г/см³, n_D^{20} 1,4500, т. кип. 98°/1013,25 гПа; нормального амилмеркаптана (*н*-АМ), d_4^{20} 0,8570 г/см³, n_D^{20} 1,4480, т. кип. 126°/1013,25 гПа; нормального додецилмеркаптана (*н*-ДДМ), который очищали перегонкой, отбирая фракцию с т. кип. 119—122°/3,99·10²—5,32·10² Па, d_4^{20} 0,8400 г/см³, n_D^{20} 1,4151; третичного додецилмеркаптана (*трет*-ДДМ), который перегоняли, отбирая фракцию с т. кип. 96—97°/6,65·10² Па, d_4^{20} 0,8500 г/см³, n_D^{20} 1,4605.

Реакционная смесь содержала 9,360 ММА и $2,412 \cdot 10^{-3}$ моль/л *трет*-БПБ; концентрации меркаптосоединений изменяли в пределах 0,05—0,25 вес. %. Образцы для определения констант передачи получали полимеризацией в ампулах до 10%-ной конверсии в атмосфере аргона. Полученный полимеризат растворяли в ацетоне и выделяли полимер осаждением водно-метаноловой смесью (1:1). Молекулярную массу ПММА определяли вискозиметрически в вискозиметре Уббелоде в бензole при 30±0,1°. Характеристическую вязкость $[\eta]$ рассчитывали по уравнению Хаггинса $\eta_{sp}/C = [\eta] + K_H[\eta]^2 \cdot C$, где константа Хаггинса K_H была определена экспериментально и составляла 0,3. ММ рассчитывали по формуле $[\eta] = 8,69 \cdot 10^{-5} M_n^{0,76}$ [1]. Кинетику полимеризации ММА в массе изучали термометрическим методом [2].

На рис. 1 приведена зависимость величины обратной среднечисленной степени полимеризации $1/\bar{P}$ образцов ПММА от концентрации передатчика [S]. Аналогичные зависимости были получены для всех исследованных меркаптанов. Значения констант передачи для всех изученных меркаптанов, равные тангенсу углов наклона прямой в данных координатах, представлены в табл. 1. Из рисунка видно, что все исследованные меркаптаны снижают среднечисленную степень полимеризации, причем величина $1/\bar{P}$ возрастает линейно с увеличением соотношения [S]: [M]. В табл. 2 в качестве примера приведены значения молекулярных масс ПММА в зависимости от содержания *н*-ДДМ.

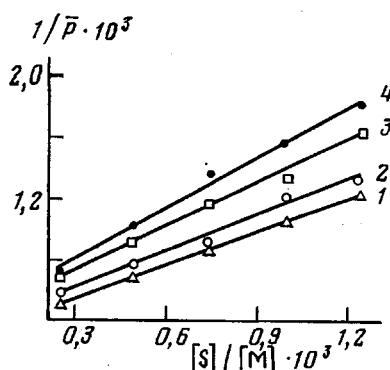


Рис. 1

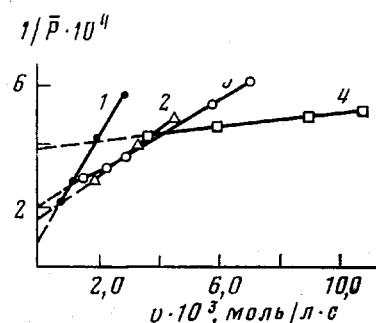


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость среднечисленной степени полимеризации от концентрации передатчика *n*-ДДМ при 120 (1), 130 (2), 140 (3) и 150° (4)

Рис. 2. Связь $1/\bar{P}$ со скоростью полимеризации в присутствии $2,41 \cdot 10^{-3}$ моль/л трет-БПБ при 120 (1), 130 (2), 140 (3) и 150° (4)

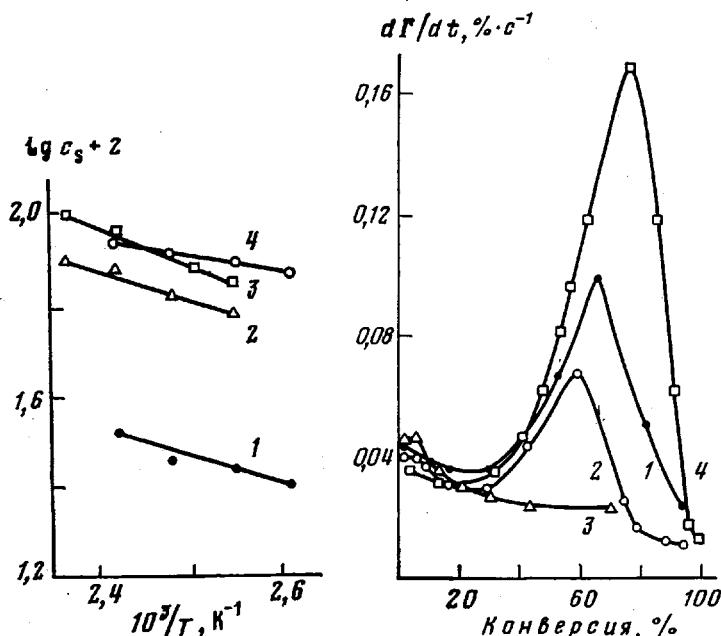


Рис. 3

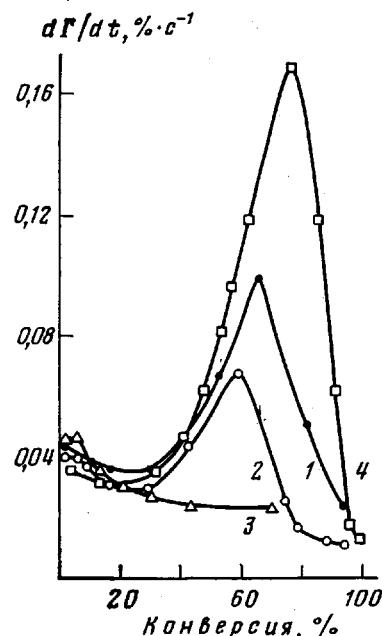


Рис. 4

Рис. 3. Температурная зависимость констант передачи в аррениусовских координатах в присутствии *трет*-ДДМ (1), *n*-БМ (2), *n*-ДДМ (3) и *n*-АМ (4)

Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии *трет*-БПБ и системы *трет*-БПБ – *n*-ДДМ. $[n\text{-ДДМ}] \cdot 10^3$, моль/л: 1 – 2,33; 2 – 6,98; 3 – 11,63 и 4 – 0: $[\text{трет-БПБ}] = 2,41 \cdot 10^3$ моль/л

Одновременно изучалась полимеризация MMA, инициированная *трет*-БПБ в отсутствие меркаптанов. На основании полученных значений ММ построена графическая зависимость $1/\bar{P}$ от скорости полимеризации v (рис. 2). Из рис. 2 видно, что данная зависимость является линейной во всем исследованном интервале. Следовательно, передача цепи на инициатор не имеет места. По отрезкам, отсекаемым на оси ординат рис. 2, были определены константы передачи цепи на мономер c_m , изменяющиеся в интервале 120–150° от $8 \cdot 10^{-5}$ до $3,9 \cdot 10^{-4}$.

Из сопоставления данных следует, что константы передачи на мономер и меркаптаны возрастают с увеличением температуры. На рис. 3 показана зависимость констант передачи от температуры в аррениусовских координатах, из которой была рассчитана разность энергий акти-

Таблица 1

Значение констант передачи c_S на меркаптосоединения
при полимеризации MMA

Меркаптан	Значение c_S при			
	120°	130°	140°	150°
н-БМ	0,56	0,65	0,78	0,80
н-АМ	0,77	0,78	0,90	1,00
н-ДДМ	0,70	0,77	0,94	1,00
трет-ДДМ	0,78	0,80	0,89	0,98

Таблица 2

Значения молекулярных масс ПММА в зависимости от концентрации
н-ДДМ при различных температурах

$[н\text{-ДДМ}] \cdot 10^3$, моль/л	Значения $M_n \cdot 10^{-5}$ при			
	120°	130°	140°	150°
0	4,09	2,53	1,92	1,21
2,33	1,96	1,72	1,48	1,09
4,65	1,47	1,31	1,10	0,97
6,98	1,11	1,00	8,55	0,73
9,31	0,94	0,82	0,79	0,71
11,63	0,82	0,75	0,62	0,58

вации реакций передачи и роста цепи ($\Delta E = E_a - E_p$). Если учесть, что энергия активации роста цепи при полимеризации MMA равна 19,7 кДж/моль [3, 4], то энергии активации реакции передачи цепи составляют при полимеризации MMA в присутствии н-БМ, н-АМ, н-ДДМ и трет-ДДМ 32,7, 28,3, 36,0 и 31,7 кДж/моль соответственно. Таким образом, наблюдаемые различия в значениях констант передачи в ряду меркаптанов, отличающихся строением и длиной углеводородной цепи, обусловлены различиями в энергии активации.

Несомненный интерес представляло изучение кинетических закономерностей полимеризации MMA в присутствии используемых меркаптанов. Полагают, что меркаптаны по-разному влияют на скорость полимеризации. Она может не изменяться [5, 6], увеличиваться [7] и несколько снижаться [8, 9]. Нами исследовано влияние меркаптанов на скорость полимеризации MMA до глубоких конверсий. На рис. 4 представлены кинетические кривые полимеризации MMA при 130°, инициированной трет-БПБ и системой трет-БПБ – н-ДДМ при различном содержании последнего. Подобные кривые были получены в присутствии всех исследованных меркаптанов. Введение меркаптанов в реакционную смесь практически не влияет на скорость процесса на начальной стадии, но в то же время существенно изменяет характер полимеризации при глубоких конверсиях. Присутствие меркаптана приводит к значительному снижению гель-эффекта и в ряде случаев даже к его исчезновению (рис. 4). Так, содержание каждого из исследуемых меркаптанов в количестве 0,25 вес.% полностью подавляет гель-эффект. Исследование влияния меркаптанов на характер полимеризации показало, что способность снижать гель-эффект зависит также от строения передатчика, особенно в области малых концентраций; трет-ДДМ снижает гель-эффект значительно, чем н-ДДМ. При значительных концентрациях регулятора влияние структуры на вид кинетической кривой уменьшается. Следует отметить, что хотя введение меркаптанов снижает величину гель-эффекта, оно приводит к уменьшению конечной глубины конверсии и к увеличению длительности полимеризации. В присутствии всех используемых меркаптанов при концентрации 0,25 вес.% конечная глубина конверсии лежит в пределах 35–45%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fox T. G., Kinsinger J. B., Mason H. F., Schuele E. U. *Polymer*, 1962, v. 3, № 1, p. 71.
2. Комраков Е. П., Герштейн Л. А., Михалёв Н. А., Радбиль Т. И., Разинская И. Н., Штаркман Б. П., Куриловская Е. А. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 8, с. 549.
3. Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л. Физика и химия макромолекул. М.-Л.: Наука, 1965, с. 231.
4. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974, с. 221.
5. Каменская С. Н., Медведев С. С. Ж. физ. химии, 1940, т. 14, № 8, с. 922.
6. Mayo F. R. J. Amer. Chem. Soc., 1943, v. 65, № 8, p. 2324.
7. Рябов А. В., Смирнова Л. А., Панова Г. Д., Солдатов В. М., Рудин А. А. Высокомолек. соед. А, 1962, т. 16, № 1, с. 29.
8. John L. Kice. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, № 10, p. 2674.
9. Atrinson W. H., Bamford C. H., Eastmond G. C. Trans. Faraday Soc., 1970, v. 66, № 570, p. 1446.

Поступила в редакцию
19.IV.1982

REACTIONS OF CHAIN TRANSFER BY ALIPHATIC MERCAPTANS DURING HIGH-TEMPERATURE POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE

*Sorokina L. I., Radbil' T. I., Sorokina G. N.,
Shtarkman B. P.*

Summary

The high-temperature radical polymerization of methyl methacrylate initiated by *tret*-butyl perbenzoate in the presence of some aliphatic mercaptans has been studied. The constants of chain transfer to monomer and mercapto-compounds were determined. Introducing of mercaptans practically did not affect the rate of the process on initial stages, but essentially changed the character of polymerization at high degrees of conversion.