

УДК 541.64:542.952:547.39

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИНИЦИРОВАНИЯ ПЕРЕКИСЬЮ БЕНЗОИЛА
ГЛУБОКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

Красавина Н. Б., Наволокина Р. А., Зильберман Е. Н.

Изучена глубокая полимеризация метилметакрилата в бензоле и ацетонитриле. Константа скорости распада перекиси бензоила практически не зависит от наличия полимера в реакционной среде и степени превращения мономера. При одинаковых значениях вязкости реакционной смеси эффективность инициирования в бензоле уменьшается с убылью концентрации мономера. В ацетонитриле наблюдается ускорение распада перекиси бензоила в ходе процесса, обусловленное влиянием образующихся продуктов химических превращений растворителя.

Изучению закономерностей инициирования полимеризации перекисью бензоила посвящен ряд работ, авторы которых исследовали этот процесс либо при начальных степенях превращения мономера [1], либо в вязких растворах полимера [2–4]. Было установлено, что распад перекиси бензоила в бензоле и растворах ПС и ПММА в бензоле протекает по первому порядку [3], эффективность инициирования уменьшается с увеличением вязкости реакционной среды, а константа скорости распада инициатора при этом остается неизменной [2, 3]. Согласно работе [4], при введении ПС в раствор перекиси бензоила в хлорбензоле константа скорости ее распада уменьшается, а эффективность инициирования не меняется. Однако имеющиеся данные не дают полного представления об изменении указанных величин в реальных условиях глубокой полимеризации, так как известно, что наличие мономера и его концентрация в реакционной среде также могут оказывать влияние на распад инициатора и эффективность инициирования [5].

Данная работа посвящена изучению зависимости скорости распада инициатора и эффективности инициирования от степени превращения метилметакрилата (ММА). В качестве растворителей выбраны бензол и ацетонитрил, в среде которых процесс гомофазен.

Для решения поставленных задач применяли метод исследования полимеризации, ранее использованный в работе [5], согласно которому в ходе глубокой полимеризации определяются концентрации мономера, инициатора и вязкость реакционной смеси. Полученные данные по изменению концентрации инициатора непосредственно используются для оценки кинетики его распада. С целью определения характера изменения эффективности инициирования методом графического дифференцирования кривых убыли концентрации мономера и инициатора находят значения «мгновенных» скоростей полимеризации $-d[M]/dt$ и распада инициатора при разных степенях превращения мономера. Для обработки полученных данных использовано уравнение кинетики радикальной полимеризации в следующем виде:

$$\frac{k_p f^{0.5}}{k_o^{0.5}} = \frac{-d[M]/dt}{[M] \cdot (-d[I]/dt)^{0.5}}$$

где k_p , k_o — константы скорости роста и обрыва цепи; f — эффективность инициирования.

Зная текущую концентрацию мономера $[M]$, «мгновенные» скорости полимеризации и распада инициатора, по приведенному выше уравнению

вычисляли значения $k_p f^{0.5} / k_o^{0.5}$ при разных степенях превращения мономера. Далее сопоставляли найденные значения $k_p f^{0.5} / k_o^{0.5}$ для различных реакционных смесей, имеющих одинаковую вязкость, но отличающихся между собой концентрацией мономера. Поскольку отношение $k_p / k_o^{0.5}$ при одинаковой вязкости реакционных сред в одной и той же системе — постоянная величина, то изменение $k_p f^{0.5} / k_o^{0.5}$ в этих условиях количественно характеризует изменение эффективности инициирования в зависимости от концентрации мономера.

Использовали технический MMA, дополнительно перегнанный под вакуумом. Бензол (ч.д.а.) осушали концентрированной серной кислотой и перегоняли при атмосферном давлении. Ацетонитрил (ч.) перед использованием перегоняли при атмосферном давлении. Перекись бензоила (ч.) перекристаллизовывали из ацетона.

Концентрацию MMA определяли bromid-bроматным методом, содержание перекиси бензоила — iodometricheski. Кинематическую вязкость 10%-ного раствора реакционной смеси определяли в ацетоне при 20°.

Для проведения полимеризации MMA реакционную смесь в ампулах замораживали раствором углекислоты в ацетоне, вакуумировали и продували азотом. Запаянные ампулы одновременно помешали в нагретую до температуры опыта (80°) глицериновую баню, этот момент времени считали началом реакции. Полимеризация продолжалась 6–9 ч.

Полимеризация в бензole. Проведены четыре серии опытов по глубокой полимеризации, отличавшиеся между собой начальными концентрациями мономера и инициатора. Концентрации MMA и перекиси бензоила в различных сериях уменьшались соответственно до 33–5% и 76–44% от исходных. Экспериментальные данные по убыли концентрации мономера и инициатора, а также изменению вязкости раствора реакционной смеси в ацетоне приведены на рис. 1 и 2. Анаморфозы кинетических кривых убыли концентрации инициатора в координатах $\ln([I]_0/[I]) - t$ для всех изученных серий представляли собой прямые линии. Найденные на основании этих прямых константы скорости распада перекиси бензоила для серий 1–4 составили $(2,2 \pm 0,11) \cdot 10^{-5}$, $(2,1 \pm 0,10) \cdot 10^{-5}$, $(2,8 \pm 0,76) \cdot 10^{-5}$ и $(2,6 \pm 0,11) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ соответственно. В чистом бензole при той же температуре (80°) и уменьшении концентрации инициатора до 57% константа скорости распада составляла $(2,8 \pm 0,18) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Таким образом, количественная обработка экспериментальных данных по распаду перекиси бензоила показала, что константа скорости распада в каждой серии опытов не зависит не только от изменения вязкости [3] в ходе полимеризации, но и от исходной концентрации мономера в реакционной смеси и степени его превращения и близка к константе скорости распада в чистом бензole.

Имеющиеся данные [6] относительно порядков реакции по MMA ($n=1$) и перекиси бензоила ($n=0,5$) при полимеризации в бензole позволяют с достаточной точностью воспользоваться приведенным выше кинетическим уравнением для оценки эффективности инициирования. Обработкой экспериментальных данных (рис. 1 и 2) были найдены значения $k_p \cdot f^{0.5} / k_o^{0.5}$, представленные в таблице, согласно которой при постоянной вязкости реакционной смеси с убылью концентрации мономера от 4,14–2,92 до 1,34–1,06 моль/л значения $k_p \cdot f^{0.5} / k_o^{0.5}$ уменьшаются на 5–15%, т. е. эффективность инициирования снижается на 11–27%. Следовательно, присутствие мономера в реакционной смеси и его концентрация, не влияя на скорость распада перекиси бензоила, оказывают влияние на побочные превращения образующихся радикалов, очевидно, после их выхода из клетки. При этом в случае одинакового изменения концентрации мономера в системах с большей вязкостью понижение эффективности инициирования является более резким. Например, при кинематической вязкости реакционной смеси (разбавленной девятикратным количеством ацетона) 0,8 $\text{мм}^2/\text{с}$ уменьшение концентрации MMA от 3,55 до 1,64 моль/л обуславливает понижение эффективности инициирования на 20%, при вязкости же 1,0 $\text{мм}^2/\text{с}$ и уменьшении концентрации мономера от 2,92 до 1,06 моль/л эффективность уменьшается на 27%.

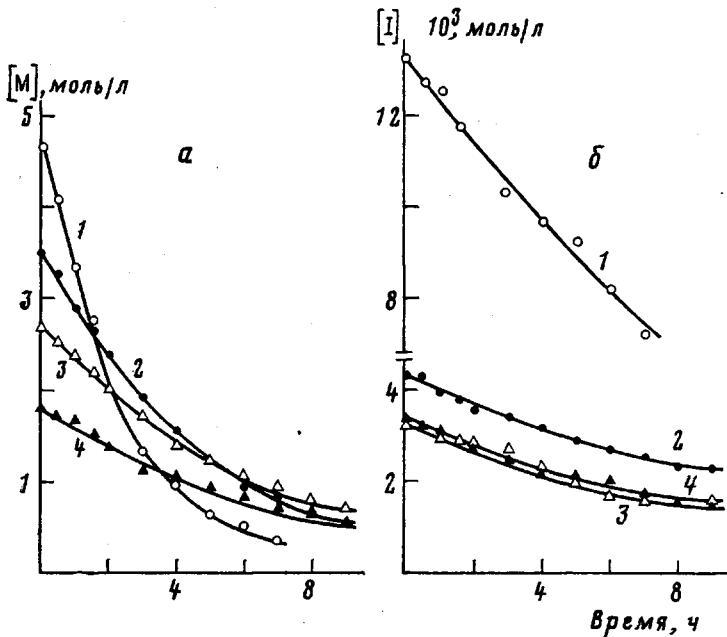


Рис. 1. Кинетические кривые убыли концентрации ММА (а) и перекиси бензоила (б) при полимеризации ММА в бензоле. Здесь и на рис. 2 – 1 – $[M]_0 = 4,67$, $[I]_0 = 13,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 2 – $[M]_0 = 3,51$, $[I]_0 = 4,32 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 3 – $[M]_0 = 2,68$, $[I]_0 = 3,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 4 – $[M]_0 = 1,79$, $[I]_0 = 3,36 \cdot 10^{-3}$ моль/л

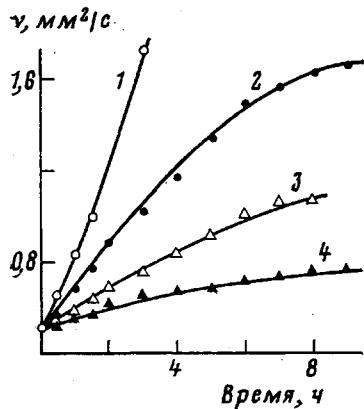


Рис. 2

Рис. 2. Изменение кинематической вязкости раствора реакционной смеси в ацетоне (концентрация 10 г/дл)

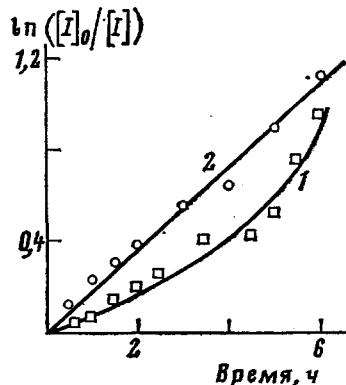


Рис. 3

Рис. 3. Анаморфозы кинетических кривых разложения перекиси бензоила в ацетонитриле при 80°: 1 – в процессе полимеризации ММА ($[I]_0 = 4,37 \cdot 10^{-3}$, $[M]_0 = 1,65$ моль/л); 2 – в предварительно прогретом ацетонитриле ($[I]_0 = 1,18 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

Из таблицы также видно, что значения $k_p f^{0.5}/k_o^{0.5}$ растут по мере увеличения степени конверсии и вязкости реакционной смеси в каждой из серий опытов. Очевидно, с ростом вязкости реакционной среды эффективность инициирования снижается в меньшей степени, чем константа скорости обрыва цепи, в результате чего и наблюдается увеличение значения $k_p f^{0.5}/k_o^{0.5}$ в пределах одной серии.

Полимеризация в ацетонитриле. При исследовании кинетики распада перекиси бензоила в ходе глубокой полимеризации ММА в ацетонитриле обнаружено, что по достижении определенной степени превращения мономера распад инициатора несколько ускоряется. Анаморфоза кинетической

кривой убыли инициатора в координатах $\ln ([I]_0/[I]) - t$ представляет собой вогнутую кривую (рис. 3), и в отличие от реакции в бензole скорость распада перекиси бензоила в ацетонитриле не описывается уравнением первого порядка. При этом кажущаяся константа скорости первого порядка составляет $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ для начального периода полимеризации (до 38%-ного превращения инициатора и конверсии мономера 62%) и $9,3 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ для последующего периода (до 63%-ного превращения инициатора и конверсии мономера 73%). Следует отметить, что раствор перекиси бензоила в ацетонитриле при нагревании приобретает окраску от светло-желтой до

Зависимость $k_p \cdot f^{0,5}/k_o^{0,5}$ от концентрации MMA при различных значениях кинематической вязкости v в реакционной смеси

$v, \text{мм}^2/\text{с}$	[M], моль/л	$k_p \cdot f^{0,5}/k_o^{0,5},$	[M], моль/л	$k_p \cdot f^{0,5}/k_o^{0,5},$	$(f/f_{\text{нач}}) \cdot 100$
		$(\frac{\text{л}}{\text{с}\cdot\text{моль}})^{0,5}$		$(\frac{\text{л}}{\text{с}\cdot\text{моль}})^{0,5}$	
серия 1					
0,625	4,14	0,147	3,18	0,146	99
0,675	3,97	0,153	3,01	0,149	95
0,700	3,89	0,158	2,92	0,152	93
0,800	3,55	0,178	2,60	0,172	93
0,850	3,38	0,187	2,44	0,179	92
0,900	3,22	0,190	2,29	0,180	90
0,950	3,08	0,198	2,14	0,189	91
1,000	2,92	0,209	2,00	0,205	96
серия 2					
серия 3					
$v, \text{мм}^2/\text{с}$	[M], моль/л	$k_p \cdot f^{0,5}/k_o^{0,5},$	$(f/f_{\text{нач}}) \cdot 100$	[M], моль/л	$k_p \cdot f^{0,5}/k_o^{0,5},$
		$(\frac{\text{л}}{\text{с}\cdot\text{моль}})^{0,5}$			$(\frac{\text{л}}{\text{с}\cdot\text{моль}})^{0,5}$
серия 4					
0,625	2,21	0,145	97	1,34	0,139
0,675	2,05	0,150	96	1,10	0,146
0,700	1,98	0,152	93	0,97	0,149
0,800	1,64	0,159	80	—	—
0,850	1,48	0,163	76	—	—
0,900	1,34	0,166	76	—	—
0,950	1,20	0,171	75	—	—
1,000	1,06	0,178	73	—	—

темно-коричневой, вызванную, по-видимому, образованием олигомерных продуктов с сопряженными двойными связями $\text{C}=\text{N}-$. Известно, что нитрилы способны вступать в реакцию со свободными радикалами, образуя подобные хромофорные полисопряженные структуры [7, 8]. Было предположено, что и в условиях наших опытов при взаимодействии перекиси бензоила с ацетонитрилом получаются побочные продукты, способные ускорять распад инициатора, например проявляя восстановительные свойства. Для подтверждения этого ацетонитрил в присутствии перекиси бензоила нагревали при 80° в течение 5 ч до появления интенсивной окраски, после чего изучали распад инициатора в нем. Оказалось (рис. 3), что кажущаяся константа скорости распада перекиси бензоила уже в самом начале имела более высокое значение ($5,0 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$).

Таким образом, несмотря на ускорение распада перекисного инициатора при глубокой полимеризации в ацетонитриле, до определенной степени превращения (пока в системе отсутствуют побочные продукты) константа скорости распада перекиси бензоила при увеличении вязкости реакционной среды, как и при полимеризации в бензole, не меняется (рис. 3). Что касается количественной оценки изменения эффективности инициирования, то она в данном случае не представляется целесообразной ввиду сложного характера инициирования — изменения его механизма в ходе процесса, влияния на его скорость постоянно увеличивающегося количества

ва восстановителя. Из полученных данных вытекает также, что обнаруженное нами увеличение в ходе полимеризации кажущейся константы скорости распада инициатора за счет его взаимодействия с побочными продуктами превращения растворителя необходимо учитывать в любых кинетических исследованиях полимеризации в среде нитрилов в присутствии перекисных инициаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кожевников Н. В., Степухович А. Д. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1593.
2. Гладышев Г. П., Мессерле П. Е., Омаров Т. Т., Рафиков С. Р. Докл. АН СССР, 1966, т. 168, № 5, с. 1093.
3. Мессерле П. Е., Зенит Н. М., Гладышев Г. П. Высокомолек. соед. Б, 1967, т. 9, № 8, с. 608.
4. Иванчев С. С., Скубилина Л. В., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. Б, 1967, т. 9, № 9, с. 706.
5. Зильберман Е. Н., Абрамова Л. И., Некрасова Т. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2331.
6. Schulz G. V., Harborth G. Makromolek. Chem., 1947, B. 1, S. 106.
7. Сосин С. Л., Коршак В. В., Васнецов В. А., Баранов Е. Л. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1962, № 9, с. 1644.
8. Надерваль Т. А., Сасс В. П., Серов С. И., Соколов С. В. Ж. орган. химии, 1977, т. 13, № 11, с. 2294.

Дзержинский филиал
Горьковского политехнического
института им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
26.X.1982

REGULARITIES OF INITIATION OF DEEP POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE BY BENZOYL PEROXIDE

Krasavina N. B., Navolokina R. A., Zil'berman Ye. N.

Summary

The deep polymerization of methyl methacrylate in benzene and acetonitrile has been studied. The rate constant of decay of benzoylperoxide practically does not depend on the presence of a polymer in reaction medium and degree of conversion of a monomer. In benzene at same values of viscosity of reaction mixture the efficiency of initiation is decreased with decrease of monomer concentration. In acetonitrile the acceleration of decay of benzoyl peroxide during the process is observed due to the effect of products of chemical transformations of the solvent.