

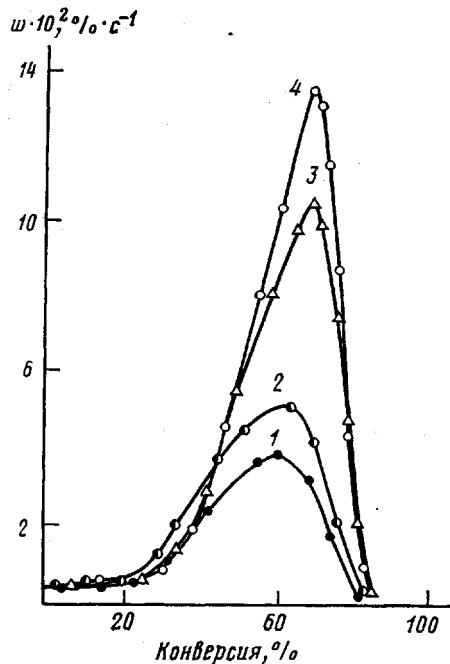
**ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ БЕНЗИЛПЕРОКСИДИКАРБОНАТОВ
НА КИНЕТИКУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
ПРИ ГЛУБОКИХ СТЕПЕНЯХ ПРЕВРАЩЕНИЯ**

**Овчинникова Ю. И., Дьячков А. И., Фомин В. А.,
Раббиль Т. И., Зубов В. П.**

Известно, что скорость полимеризации метилметакрилата (ММА) в начальной стадии при равных скоростях инициирования независимо от природы инициатора одинакова в отсутствие эффектов ингибиравания и передачи цепи [1, 2]. При глубоких степенях превращения, когда в полимеризующейся системе идут процессы структурообразования [3, 4], можно предполагать, что природа инициатора влияет на параметры инициирования и соответственно на скоростные характеристики полимеризации. Настоящая работа посвящена кинетике полимеризации MMA в присутствии замещенных бензилпероксидикарбонатов.

Кинетику полимеризации изучали термографическим методом в атмосфере аргона [5]. В качестве инициаторов были выбраны пероксидикарбонаты общей формулы $[RC_6H_4CH_2OC(O)O]_2$, где R = n-(CH₃)₃C(I), n-(CH₃)₃Si(II), m-(CH₃)₃Si(III), o-(CH₃)₃Si(IV), n-Br(V), m-Br(VI) и o-Br(VII). Соединения I–VII получали и очищали по методике [6].

MMA очищали от ингибитора и дистиллировали в вакууме [7]. Концентрацию инициаторов подбирали исходя из ранее определенных констант скоростей распада и эффективности инициирования [6] так, чтобы начальные скорости полимеризации MMA во всех случаях были равны.



Зависимость скорости полимеризации MMA от конверсии в присутствии пероксидов IV (1), V (2), II (3) и I (4) при 60°

На рисунке приведены кинетические кривые полимеризации MMA при 60° для инициаторов I–VII. Константы скоростей распада и эффективности инициирования этих соединений практически одинаковы, поэтому начальные скорости полимеризации w_0 и концентрация инициатора к моменту достижения максимальной скорости w_{\max} тоже одинаковы. При одной и той же конверсии наблюдается для исследуемых пероксидов и начало автоускорения (рисунок), тем не менее максимальные скорости полимеризации заметно различаются для отдельных инициаторов. Отношение w_{\max}/w_0 изменяется от 16,3 до 7 при переходе от n-трет-бутил- к o-триметилсилилзамещенному соединению.

Можно было предположить, что причина такого влияния инициатора — либо слабые ингибирующие свойства органического фрагмента, зависящие от строения исследуемых соединений, либо способность продуктов распада пероксидов I–VII ингибиовать полимеризацию. Показано, что скорость фотополимеризации MMA при 25° в присутствии 0,45–10⁻² моль/л соединений I, II, IV не отличается от скорости фотополимеризации в отсутствие пероксидикарбонатов. Так как исследуемые инициаторы не инициируют полимеризацию MMA с заметной скоростью в ука-

занных условиях, можно сделать вывод, что заместители в пероксидах I, II, IV ингибирующим действием не обладают. Продукты термического разложения, которые были получены специально и введены в полимеризационную смесь в количествах, в ~10 раз превышающих реальные, на скорость процесса также не влияют (табл. 1). Поскольку ММ полимера с уменьшением скорости не только не уменьшается, как этого следовало ожидать при наличии в системе ингибитора [1, 2], а даже несколько повышается (табл. 1), очевидно, что при полимеризации MMA отсутствуют

Таблица 1

Влияние инициатора $(RC_6H_4CH_2OC(O)O)_2$ на скорость полимеризации MMA при 60° и глубоких степенях превращения

R	$\frac{w_{\text{макс}}}{w_0}$	$c_i \cdot 10^2$, моль/л	$\frac{w_{\text{макс}}}{w_0}$ (с продуктом распада)	$M \cdot 10^3$	R	$\frac{w_{\text{макс}}}{w_0}$	$c_i \cdot 10^2$, моль/л	$\frac{w_{\text{макс}}}{w_0}$ (с продуктом распада)	$M \cdot 10^3$
<i>n</i> -(CH ₃) ₃ C	16,3	0,45	—	—	<i>n</i> -Br	9,3	0,50	—	—
<i>n</i> -(CH ₃) ₃ Si	13,4	0,45	13,5	794	<i>m</i> -Br	7,9	0,50	—	—
<i>m</i> -(CH ₃) ₃ Si	9,5	0,50	—	—	<i>o</i> -Br	7,2	0,50	—	—
<i>o</i> -(CH ₃) ₃ Si	7,0	0,55	7,2	1016	<i>n</i> -F	8,6	0,50	—	—

эффекты передачи цепи на инициатор, а также ингибирования продуктами распада инициатора и самим инициатором.

Известно, что при полимеризации олигоэфиракрилатов компоненты системы распределены неоднородно по областям с различными степенями спшивания и содержанием мономера соответственно из-за наличия структурообразования при полимеризации [8]. Можно полагать, что в системе полимеризующегося MMA также происходит структурообразование [4], приводящее к появлению областей с различной концентрацией полимера и мономера соответственно, инициатор может быть распределен неравномерно по массе полимеризата с коэффициентом распределения, зависящим от структуры пероксидикарбоната. Дополнительные эксперименты показали, что коэффициент распределения инициатора между мономером и полимером для модельных систем MMA – ПММА (табл. 2) действительно

Таблица 2

Распределение инициатора между полимером и мономером в системе MMA – ПММА

Система полимера	Количество поглощенного инициатора г/г полимера	
	инициатор IV	инициатор II
ПММА + аллилметакрилат (1,5%)	0,019	0,005
ПММА + CH ₂ =C-COOCH ₂ CH=CH ₂ (10 %)	0,014	0,008

зависит от строения пероксидикарбоната. Количество инициатора, поглощенного полимером, для пероксида IV в зависимости от степени спшивки полимера в 2–5 раз больше, чем для соединения II.

Таким образом, различие в скоростях ММА в присутствии соединений II и V связано, по-видимому, с неоднородным распределением инициатора по областям с отличающейся концентрацией мономера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974, с. 148.
2. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Наука, 1966, с. 34.
3. Лачинов М. Б., Королев Б. А., Древаль Б. Е., Череп Е. Н., Зубов В. П., Виноградов Г. В., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2220.
4. Калечиц И. И., Кузьмин М. Г., Зубов В. П., Кабанов В. А. Рукопись деп. в ВИНИТИ. М.: Деп. № 3174-81.
5. Комраков Е. П., Герштейн Л. Н., Михалев Н. А., Радбиль Т. И., Разинская И. Н., Штаркман Б. П., Куриловская Е. А. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 8, с. 549.
6. Овчинникова Ю. И., Фомин В. А., Дьячков А. И., Эглис В. С. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, № 10, с. 2355.
7. Макаров Ю. А., Воронина Л. Н., Ефимов Л. И., Измайлова Л. И., Кулев Э. А., Скучарова Л. В., Тюленева В. П. А. с. 162835 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1964, № 11, с. 15.
8. Лагунов В. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Дауржинск: НИИ полимеров им. В. А. Каргина, 1982, с. 102.

Поступила в редакцию
22.IV.1983