

УДК 541.64:536.7

**ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОТЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ОТ РАЗБАВЛЕНИЯ РАСТВОРИТЕЛЕМ-
ИНГИБИТОРОМ — 2-ФТОР-2,2-ДИНИТРОЭТИЛОВЫМ
ЭФИРОМ ИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ**

Карапетян З. А., Орешко Г. В., Смирнов Б. Р.

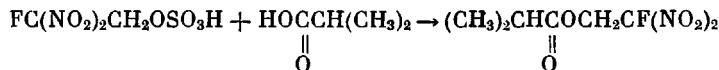
Методом калориметрии в условиях умеренно коротких кинетических цепей изучена радикальная полимеризация ММА в растворе 2-фтор-2,2-дinitroэтилового эфира изомасляной кислоты, являющегося слабым ингибитором. Определены теплота актов роста цепи и суммарная теплота актов инициирования и обрыва цепи. Найдено, что вторая не зависит от концентрации растворителя и равна 308 ± 42 кДж/моль, а первая растет с увеличением концентрации растворителя в интервале 5–60 вес. % от $58,1 \pm 0,7$ до $72,7 \pm 3,9$ кДж/моль.

При изучении радикальной полимеризации ММА в растворе методом калориметрии теплота полимеризации q_p в растворе отличается от q_p в массе и зависит от природы растворителя [1]. Эти различия связаны с образованием в полимеризате структур ближнего порядка и могут зависеть от степени разбавления, температуры и других факторов. При полимеризации 2-метил-5-винилтетразола q_p в растворе, содержащем 50–90 вес. % растворителя, на 25 % меньше q_p в массе [2]. В работах [1, 2] полимеризация протекала в условиях длинных кинетических цепей, когда вклад теплот актов инициирования и обрыва цепи пренебрежимо мал. В случае же полимеризации в условиях коротких кинетических цепей вклад этих теплот в брутто-тепловыделение может оказаться достаточно велик, и необходимо вносить поправки, чтобы корректно изучить кинетику процесса.

Разработан кинетический метод, позволяющий в условиях умеренно коротких кинетических цепей определить теплоту актов роста q_p и суммарную теплоту актов инициирования и обрыва цепи q'' и рассчитывать истинные глубины Γ , скорость полимеризации из калориметрических зависимостей «скорость тепловыделения – время» [3]. В настоящей работе мы исследовали этим методом полимеризацию ММА в растворе 2-фтор-2,2-дinitroэтилового эфира изомасляной кислоты (ЭИК) при различных степенях разбавления. ЭИК является ингибитором радикальной полимеризации ММА, и полимеризация в его присутствии протекает в условиях умеренно коротких кинетических цепей [4].

Инициатор ДАК очищали двукратной перекристаллизацией из насыщенного раствора в этаноле. ММА очищали по методике [5, 6].

ЭИК получали взаимодействием 2-фтор-2,2-дinitroэтилсерной кислоты с изомасляной кислотой по схеме



Смесь 24,3 г (0,1 моля) 2-фтор-2,2-дinitroэтилсерной кислоты и 8,8 г (0,1 моля) безводной изомасляной кислоты перемешивали при 313–323 К в течение 2 ч. Реакционную массу охлаждали до 293 К, выдерживали 2–4 ч, выливали в 50 мл ледяной воды, нижний слой отделяли, промывали последовательно водой, 5%-ным раствором NaHCO_3 , сушили над MgSO_4 и перегоняли в вакууме. Т. кип. 333–343 К (~0,3 кПа), n_D^{20} 1,4185, d_4^{20} = 1,3146 г/см³. Выход 14,6 г (65%). ИК-спектр ν =796, 806, 817, 851, 919, 943, 1102, 1123, 1244, 1319, 1395, 1418, 1472, 1609, 1710, 1760, 2375, 2890, 2950 см⁻¹.

Рис. 1. Анаморфозы y от u при различных концентрациях ЭИК в MMA при 333 К. [ЭИК]=5,0 (1) и 19,3 вес.% (2)

Рис. 2. Зависимости q_p и q^{**} от концентрации ЭИК при полимеризации MMA при 333 К

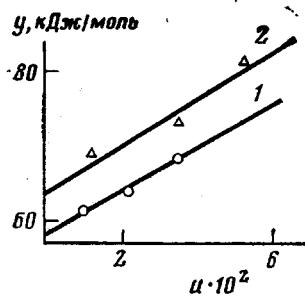


Рис. 1

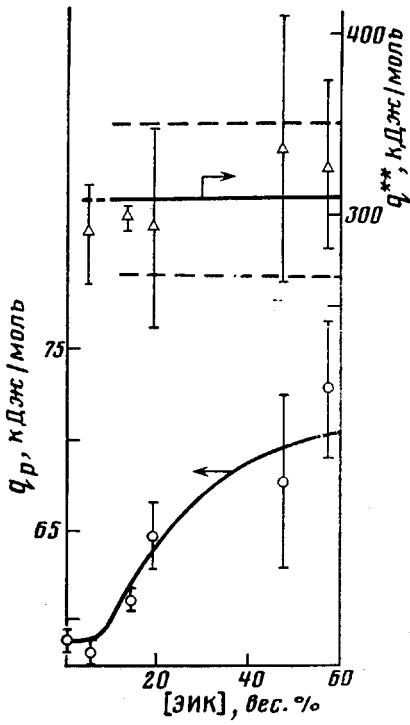


Рис. 2

Найдено, %: С 32,4; Н 3,9; Н 12,3; F 8,4. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_8\text{F}$. Вычислено, %: С 32,15; Н 4,05; Н 12,5; F 8,48. Инертен к озону, растворяет MMA и ПММА.

Тепловые эффекты полимеризации измеряли на микрокалориметре типа ДАК-1-1. Глубину полимеризации определяли методом озонолиза [1]. Полимеризацию MMA в ЭИК проводили при 333 К с добавками 5–58 вес.% растворителя, каждую систему с данной степенью разбавления полимеризовали с тремя и более концентрациями ДАК.

По кинетическим параметрам ЭИК является типичным слабым ингибитором радикальной полимеризации MMA [4] аналогично нитросоединениям, описанным в литературе [7].

Теплоту полимеризации q_p и суммарную теплоту актов инициирования и обрыва цепи q^{**} для каждой системы с данной степенью разбавления определяли по формуле [3]

$$\frac{Q_{bp}}{\Gamma[M]_0} = \frac{[I]_0(1-e^{-k_d t})}{\Gamma[M]_0} \cdot q^{**} + q_p, \quad (1)$$

где Q_{bp} — брутто-тепловыделение процесса, кДж/л; $[I]_0$ и $[M]_0$ — начальные концентрации инициатора и мономера, моль/л; Γ — глубина полимеризации (%), определяемая методом озонолиза; k_d — константа распада инициатора, с^{-1} ; t — продолжительность реакции, с.

На рис. 1 приведена зависимость $y=Q_{bp}/\Gamma[M]_0$ от $u=[I]_0(1-e^{-k_d t})/\Gamma[M]_0$. Исходные данные и рассчитанные по уравнению (1) величины приведены в табл. 1. При 333 К для ДАК $k_d=1,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ [8]. Высокие значения коэффициента корреляции r_n дают нам основание считать зависимость y от u линейной, что свидетельствует о правомерности применения метода расчета по [3]. Методом наименьших квадратов [9] рассчитаны q_p и q^{**} для каждой системы с данной степенью разбавления, а также среднеквадратичные погрешности этих величин.

Зависимости q_p и q^{**} от концентрации ЭИК приведены на рис. 2. Видно, что q_p растет при увеличении концентрации ЭИК с тенденцией к запределиванию при больших степенях разбавления. Масштаб эффекта разбавления растворителем-ингибитором составляет ~ 11 кДж/моль, т. е. 20% от q_p в массе [1]. При выполнении условия $\bar{P} \geq 20$ (\bar{P} — средняя

Таблица 1

Условия и результаты эксперимента по определению теплот q_p и q^{**}
при полимеризации ММА в ЭИК при 333 К

[ЭИК], вес. %	[M] ₀	[I] ₀	Время по- лимериза- ции, мин	Q _{бр} , Дж/г	Г, % (по озо- но- лизу)	r_n	$u \cdot 10^2$	y	q_p	q^{**}
	МОЛЬ/Л								кДж/моль	
5,05	9,008	0,077	8 400	520,29	85,15	0,99	0,998	64,228	58,1±0,8	288,4±27,0
		0,174		564,30	87,71		2,167	63,765		
		0,289		625,63	91,70		3,495	68,391		
13,8	8,392	0,076	4 190	497,43	77,84	0,99	1,101	64,058	60,9±0,2	297,7±8,4
		0,264		628,02	88,40		3,358	71,213		
		0,440		685,51	90,5		5,465	77,037		
19,3	7,985	0,077	9 800	531,05	78,31	0,97	1,227	69,000	64,6±2,0	291,9±54,4
		0,242		630,59	86,50		3,496	73,068		
		0,363		699,61	86,65		5,234	80,935		
48,4	5,609	0,076	8 200	456,70	59,62	0,96	2,268	76,788	67,5±4,8	336,2±73,7
		0,271		642,3	76,06		6,323	84,649		
		0,400		781,38	77,95		9,090	100,483		
57,9	4,724	0,076	9 800	465,44	57,63	0,89	2,782	80,898	72,7±3,9	325,0±46,0
57,9	4,724	0,076	8 400	464,86	56,27		2,845	82,809		
57,7	4,750	0,076	10 800	456,19	58,47		2,727	78,212		
57,7	4,750	0,171	10 800	643,64	67,22		5,355	95,981		
57,8	4,738	0,242	5 780	674,54	67,08		7,475	100,797		
57,7	4,750	0,274	10 800	673,24	73,07		7,884	92,357		
57,8	4,738	0,404	5 660	654,99	74,18		11,261	101,616		
57,7	4,750	0,411	10 800	905,77	78,07		11,065	116,298		

Таблица 2

Кинетические параметры, рассчитанные разными методами в зависимости от условий полимеризации ММА в ЭИК при 333 К

[ЭИК] вес.	[ММА]	[ДАК]	q_p , кДж/ моль	Г (%) по озо- но- лизу	Г (%) по методу *			$(W/[M]_0)_{T=0} \cdot 10^3$ (мин ⁻¹) по методу *		
					1	2	3	1	2	3
моль/л	моль/л									
5,05	9,008	0,077	58,82	85,15	84,21 (-1,1%) **	88,66 (+4%)	(+71%)	2,381	2,382	-
57,7	4,738	0,404	70,34	74,18	69,38 (-6,5%)	106,06 (+43%)	127,13	1,041	1,055 (+1,3%)	1,265 (+22%)

* Метод 1 — расчет по уравнениям (2) и (3) с применением q_p и q^{**} ; метод 2 — расчет с q_p , но без учета второго члена уравнений (2) и (3); метод 3 — расчет обычным способом со стандартным значением q_p для ММА, равным 58,8 кДж/моль [1] и без учета q^{**} .

** Значения погрешностей (см. текст).

степень полимеризации), погрешность в величине q_p за счет теплот реакций передачи и регенерации цепи меньше 10% [3]. Следовательно, наблюдаемое возрастание q_p с увеличением концентрации ЭИК не связано с несовершенством метода обработки калориметрических данных. Оно обусловлено различием в энергии взаимодействия растворителя с полимером и мономером и при одной и той же степени разбавления зависит от природы растворителя [1]. Из данных настоящей работы следует, что q_p зависит также от степени разбавления.

Экспериментальная зависимость q^{**} от концентрации ЭИК (рис. 2) указывает на тенденцию к росту этой величины с разбавлением, но все наблюдаемые изменения q^{**} лежат в пределах погрешности метода; среднее значение $q^{**}=308\pm42$ кДж/моль.

Мы ограничили зависимость q'' от концентрации ЭИК областью более 10 вес.% ЭИК, так как лишь при этой концентрации достигалось условие $\gamma=0,3$ [3]. Следует обратить внимание на то, что зависимость q'' от концентрации ЭИК нельзя экстраполировать к $[ЭИК]=0$, поскольку в интервале концентраций ЭИК 0–10% меняется механизм обрыва цепи: вместо реакции R^+X^- начинает играть важную роль реакция R^+R^- . Теплота обрыва цепи вносит существенный вклад в q'' , и изменение механизма этого акта может привести к немонотонному изменению q'' в узком диапазоне концентраций ЭИК. Максимальная степень разбавления не превышает 58 вес.% (50 об.%), так как при больших добавках ЭИК нарушается условие $P \geq 20$ и предлагаемый метод расчета в этом случае неприменим [3].

Зная величины q_p и q'' , можно рассчитать истинные значения Γ и приведенную скорость полимеризации (скорость, нормированную на $[M]_0$) [3]

$$\Gamma = \frac{Q_{6p}}{q_p[M]_0} - \frac{[I]_0}{[M]_0} \cdot \frac{q''}{q_p} (1 - e^{-k_d t}) \quad (2)$$

$$\frac{W}{[M]_0} = \frac{dQ}{dt} \cdot \frac{1}{q_p} - \frac{[I]_0}{[M]_0} \cdot \frac{q''}{q_p} \cdot k_d e^{-k_d t}, \quad (3)$$

где dQ/dt – скорость тепловыделения, кВт/моль.

Оценим масштаб поправок, вносимых в величины Γ и $W/[M]_0$ при учете влияния растворителя на q_p и вклада q'' . Из зависимости q_p от $[ЭИК]$ и выражений (2) и (3) очевидно, что чем разбавленнее система и больше $[I]_0$, тем значительнее будут поправки относительно результатов, полученных при общепринятом расчете, т. е. со стандартной q_p в массе и пренебрежении вторым членом в правой части уравнений (2) и (3), причем максимальные поправки будут для конечных Γ и начальных $W/[M]_0$. В табл. 2 приведены исходные и рассчитанные данные для двух систем – с наименьшим разбавлением и наименьшей $[I]_0$, и наибольшим разбавлением и наибольшей $[I]_0$. В скобках к каждой величине приведены погрешности: для Γ относительно Γ по данным озонолиза, а для $(W/[M]_0)_{\Gamma=0}$ относительно $(W/[M]_0)_{\Gamma=0}$, рассчитанной с поправками. Наибольшая погрешность в случае, когда мономера мало, а инициатора много, достигает 70% по Γ и 22% по $(W/[M]_0)_{\Gamma=0}$.

Таким образом, можно сделать заключение, что при изучении методом калориметрии радикальной полимеризации виниловых мономеров в растворе и в условиях умеренно коротких кинетических цепей необходимо вносить поправку на теплоту актов инициирования и обрыва цепи q'' по методике [3] и определять теплоту полимеризации q_p для каждой системы с данной степенью разбавления, если полимеризация проводится в растворителе. Только при соблюдении этих условий можно получить корректное кинетическое описание процесса. С другой стороны, применение расчетного аппарата работы [3] позволяет получить из калориметрического эксперимента информацию о характере взаимодействия полимер – растворитель по ходу полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карапетян З. А., Атовмян Е. Г., Рощупкин В. П., Смирнов Б. Р. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 2, с. 303.
2. Кригер А. Г., Грачев В. П., Смирнов Б. Р., Фрончек Э. В., Морозов В. А., Королев Г. В. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 3, с. 231.
3. Карапетян З. А., Орешко Г. В., Смирнов Б. Р. Рукопись деп. в ВИНТИ. М., Деп. № 5424-84.– Опубл. в библ. указ. «Депонированные научные работы. Естественные, точные науки и техника», 1984, № 12(158), 1112.
4. Карапетян З. А., Орешко Г. В., Смирнов Б. Р. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 2, с. 305.
5. Bamford C. H., Morris P. R. Makromolek. Chem., 1965, B. 87, № 7, S. 73.
6. Карапетян З. А., Смирнов Б. Р., Королев Г. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 9, с. 1969.

7. Fukuto T. R., Kisperski J. P. Tetrahedron, 1963, v. 19, Suppl. 1, p. 105.
8. Багдасарьян X. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 51.
9. Гордон A. Спутник химика. М.: Мир, 1976, с. 516.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
10.VII.1984

THE DEPENDENCE OF THE HEAT OF POLYMERIZATION OF MMA
ON DILUTION WITH SOLVENT-INHIBITOR
2-FLUORO-2,2-DINITROETHYL ESTER OF ISOBUTYRIC ACID

Karapetyan Z. A., Oreshko G. V., Smirnov B. R.

S u m m a r y

Polymerization of MMA in solution of 2-fluoro-2,2-dinitroethyl ester of isobutyric acid which is a weak inhibitor has been studied by calorimetry method in conditions of medium-short kinetic chains. The heat of chain propagation and total heat of chain initiation and termination were determined. The first one was found not to depend on the solvent concentration and to be equal to 308 ± 42 kJ/mol, while the second one being increased with increase of the solvent concentration from 5 up to 60 weight % from 58.1 ± 0.7 to 72.7 ± 3.9 kJ/mol.