

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПРИ ИНИЦИРОВАНИИ СИСТЕМОЙ  
*трет*-БУТИЛПЕРОКСИТЕРАФЕНИЛСУРЬМА — БОРАЛКИЛ**

Додонов В. А., Аксенова И. Н.

Изучены кинетические параметры полимеризации ММА на бикомпонентной системе *трет*-бутилперокситерафенилсурумма — боралкил. Определены зависимости начальной скорости полимеризации от мольного отношения компонентов инициирующей системы, порядки реакции по концентрациям пероксида, алкилов бора и мономера, соотношение констант стадий роста и обрыва цепей, скорости иницирования, а также суммарные энергии активации процесса. Полученные данные свидетельствуют о протекании полимеризации по радикальному механизму.

Композиции, состоящие из устойчивых элементоорганических пероксидов (ЭОП) IV—V групп и алкилов бора, являются высокоэффективными инициаторами полимеризации виниловых мономеров [1, 2]. Ни ЭОП, ни триалкилбор, взятые в отдельности, не инициируют процесс [2], генерирование свободных радикалов осуществляется только в присутствии мономера как третьего компонента реакции [3]. Цель настоящей работы — изучение кинетических закономерностей полимеризации MMA на системах *трет*-бутилперокситерафенилсурумма (ТБФС) — три-*n*-бутилбор (ТНББ) и ТБФС — три-изо-бутилбор (ТИББ). Эти инициаторы весьма эффективно полимеризуют MMA при комнатной температуре с высокими скоростями до глубоких конверсий.

MMA перегоняли, отбирая фракцию с т. кип. 25 град/22 мм рт. ст.;  $n_D^{20}$  1,4146. Растворители (гексан и бензол) очищали по методикам [4]. ТБФС и алкилы бора синтезировали известными способами [5] и [6] соответственно. Полимеризацию проводили при 20°. В ампулу помещали пероксид и мономер (концентрация пероксида  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/моль MMA), содержимое ее дегазировали трехкратным перемораживанием в вакууме, затем добавляли боралкил (концентрация  $8 \cdot 10^{-3}$  моль/моль MMA) в виде 1,5%-ного раствора в гексане. Ампулу перепаивали и, тщательно перемешав ее содержимое, помещали в термостат. Конверсию оценивали дилатометрическим методом до 10%-ного превращения. Анализ блоков ПММА на остаточный мономер осуществляли бромид-броматовым методом [7]. Характеристическую вязкость полимера определяли с использованием вискозиметра Уббелоде при 30° в бензоле. ММ рассчитывали по формуле  $[\eta] = 5,2 \cdot 10^{-5} M^{0.76}$  [8].

Поскольку изучаемая композиция состоит из двух компонентов, для решения поставленной задачи прежде всего необходимо было установить влияние их мольного соотношения на скорость и ММ образующегося полимера. На рисунке представлена зависимость начальной скорости поли-

**Влияние мольного отношения ТБФС к алкилу бора на полимеризацию  
ММА до глубоких конверсий в зависимости от строения боралкила**  
([Боралкил]= $8 \cdot 10^{-3}$  моль/моль MMA; 20°)

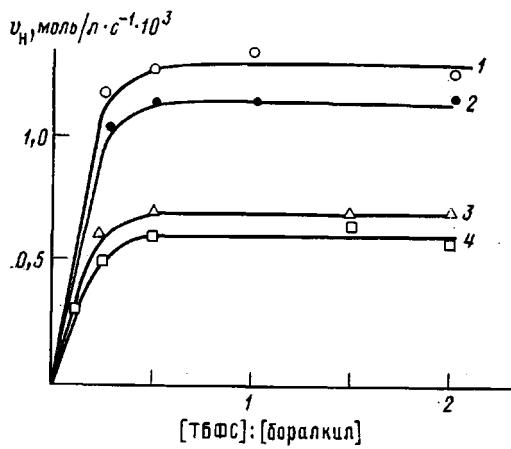
Алкил бора	[ТБФС] : [боралкил]	Время полимериза- ции до 90%, ч	$M \cdot 10^{-5}$
ТИББ	0,25	3,5–4,0	4,6
	0,50	3,0	3,0
	1,00	3,0	3,0
	2,00	2,5	2,7
ТНББ	0,25	3,5	4,1
	0,50	2,5	2,7
	1,00	2,5	2,7
	2,00	>12	7,0

меризации MMA от мольного отношения ТБФС к боралкилу. Видно, что с увеличением концентрации пероксида, а следовательно, и отношения [ТБФС]:[боралкил] начальная скорость растет, достигая максимального значения при  $[ТБФС]:[боралкил]=0,5$ , и сохраняется постоянной вплоть до мольного отношения  $[ТБФС]:[боралкил]=2$ . При более высоких концентрациях пероксида процесс не проводили вследствие ограниченной растворимости его в мономере. Следует отметить, что строение трибутилбора незначительно влияет на начальную скорость полимеризации (рисунок), но существенно сказывается на протекании процесса до глубоких конверсий. Из данных таблицы видно, что при использовании ТИББ с увеличением мольного соотношения пероксид : боралкил от 0,25 до 2 скорость полимеризации возрастает, а ММ полимера снижается. В случае ТНББ аналогичная зависимость наблюдается лишь до отношения, равного единице. При  $[ТБФС]:[ТНББ]=2$  время достижения глубоких конверсий и молекулярная масса ПММА резко возрастают. Такой факт, очевидно, можно объяснить тем, что при данном значении отношения концентраций один из компонентов системы вырабатывается. Для дальнейших исследований было выбрано мольное отношение пероксида к боралкилу 0,25, так как оно обеспечивает протекание процесса до глубоких конверсий со скоростями, близкими к максимальным, при относительно небольшом расходовании ТБФС.

В изученном концентрированном интервале наблюдается прямолинейная зависимость скорости процесса от концентрации каждого из компонентов инициатора. Порядок зависимости скорости полимеризации составляет величину 0,45, что свидетельствует о свободнорадикальном механизме действия данной системы.

Порядок реакции по концентрации мономера составил величину 1,5, которая может служить косвенным доказательством непосредственного участия MMA в образовании радикалов, инициирующих полимеризацию [9].

По уравнению Майо, выражающему зависимость обратной величины степени полимеризации от скорости процесса [10], было найдено соотношение констант скоростей реакций роста и обрыва цепей.  $k_r/k_o^{0,5}$  определяли двумя независимыми способами: в массе мономера (фиксировали концентрацию MMA, варьировали концентрацию инициатора) и в растворе (фиксировали концентрацию инициатора в суммарном объеме мономер – растворитель, изменяли концентрацию MMA). Растворителем служил бензол, индифферентный по отношению к ЭОП и алкилам бора. Для расчета  $k_r/k_o^{0,5}$  воспользовались литературным значением для  $\lambda$ -доли диспропорционирующих радикалов [11]. Искомая величина составила  $0,066 \text{ л}^{0,5}/\text{моль}^{0,5} \cdot \text{с}^{-0,5}$  при полимеризации MMA в растворе бензола. Значения соотношения констант стадий роста и обрыва цепей, определенные двумя независимыми методами, согласуются с литературным значением такового для radicalной полимеризации MMA при  $20^\circ$  [12].



Зависимость начальной скорости полимеризации MMA при  $20^\circ$ , инициированной системами ТБФС – ТНББ (1, 3) и ТБФС – ТИББ (2, 4), от мольного отношения их компонентов.  $[\text{Боралкил}] = 8,0$  (1, 2) и  $4,0$  моль/моль MMA  $\cdot 10^3$  (3, 4)

Используя усредненное значение  $k_p/k_o^{0,5}$ , равное  $0,077 \text{ л}^{0,5}/\text{моль}^{0,5} \cdot \text{с}^{-0,5}$ , и учитывая порядок по концентрации мономера, из уравнения для начальной скорости полимеризации [10] рассчитаны скорости инициирования, составившие  $3,1 \cdot 10^{-7}$  и  $2,5 \cdot 10^{-7}$  моль/л·с<sup>-1</sup> соответственно для систем ТБФС – ТНББ и ТБФС – ТИББ.

Процесс подчиняется уравнению Аррениуса. Суммарные энергии активации полимеризации для указанных выше композиций равны 25–27 кДж/моль.

Образование низкомолекулярного ПММА (таблица) и получение заниженных порядков по концентрациям компонентов инициатора по сравнению с теоретической величиной 0,5 свидетельствуют о протекании реакций передачи цепи. Определены константы передачи цепи на каждый из компонентов системы при полимеризации ММА на дициклогексилпероксидикарбонате с добавками отдельно ТНББ, ТИББ и ТБФС. Значения констант передачи цепи, рассчитанные по уравнению Майо, составили  $1,5 \cdot 10^{-2}$  на ТНББ;  $1,0 \cdot 10^{-2}$  на ТИББ;  $3,2 \cdot 10^{-2}$  на ТБФС.

Таким образом, при исследовании кинетики полимеризации ММА на инициирующей системе ТБФС – боралкил установлен свободнорадикальный механизм процесса. Показано, что каждый из компонентов принимает непосредственное участие в акте генерирования радикалов. Боралкилы и ТБФС наряду с функцией инициирования выполняют функцию передатчиков цепи.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Додонов В. А., Иванова Ю. А., Разуваев Г. А. А. с. 526165 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1979, № 30, с. 267.
2. Разуваев Г. А., Додонов В. А., Иванова Ю. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, № 1, с. 119.
3. Додонов В. А., Гришин Д. Ф., Черкасов В. К., Разуваев Г. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 451.
4. Вайсбергер А., Проскаузер Д., Риддик Дж., Турс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
5. Разуваев Г. А., Зиновьева Т. И., Брилкина Т. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, № 9, с. 2007.
6. Михайлов Б. М., Бубнов Ю. Н., Киселев В. Г. Журн. общ. химии, 1966, т. 36, № 1, с. 62.
7. Малышева В. А., Замотова А. В., Киселева Р. Л. В кн.: Методы анализа акрилатов и метакрилатов. М.: Химия, 1972, с. 213.
8. Стенли Э. В кн.: Аналитическая химия полимеров/Под ред. Клейна Г. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 22.
9. Коджима К., Есикуни М., Исудзу Д., Умэда С. Нихон кагаку кайси, 1975, № 12, с. 2224.
10. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1959. 297 с.
11. Bevington J. C., Melville H. W., Gaylord R. P. J. Polymer Sci., 1954, № 14, p. 449, 463.
12. Лачинов М. Б., Абу-эль-Хаир Б. М., Зубов В. П., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 3, с. 504.

Научно-исследовательский институт  
химии при Горьковском государственном  
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
15.VII.1985