

УДК 541.64:547(39+233+551)

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ  
МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА И АМИНОВ**

**Иванов А. А., Горячева Г. К., Романович Ю. К.**

Анализ кинетики полимеризации приводит к выводу о том, что в системе MMA – малеиновый ангидрид – фентиазин ингибирирование осуществляется посредством отрыва подвижного атома Н радикалом малеинового ангидрида от молекулы фентиазина. В полярных средах возрастает вклад реакции регенерации цепи. При замене фентиазина на диметиламилину ингибирующие эффекты не проявляются, а в присутствии триэтиламина лимитирующей стадией ингибирирования становится взаимодействие радикалов MMA с комплексом [триэтиламин $\rightarrow$ малеиновый ангидрид], причем триэтиламин действует как катализатор реакции квадратичного отрыва.

Реакции ингибирирования и регенерации цепи в радикальной полимеризации весьма чувствительны к донорно-акцепторному взаимодействию реагирующих радикалов и молекул и к полярности среды [1–4]. Имеются, в частности, данные о значительных синергических эффектах, получаемых при введении электронодоноров в систему, содержащую ингибитор хионного типа [5, 6]. При рассмотрении кинетики полимеризации в присутствии бинарных донорно-акцепторных ингибирующих смесей представляют интерес такой процесс, где роль одного из компонентов ингибирующей системы играет сополимеризующийся мономер. В этом случае возможно торможение процесса в отсутствие классических ингибиторов полимеризации. Настоящая работа посвящена изучению кинетических закономерностей полимеризации MMA в присутствии малеинового ангидрида (МА) при использовании в качестве электронодоноров вторичных и третичных аминов – фентиазина (ФТ), диметиламилина (ДМА) и триэтиламина (ТЭА).

MMA очищали от ингибитора и дважды перегоняли в токе азота. MA перекристаллизовывали из хлороформа. Ацетонитрил (АН) и ДМФА очищали кипячением над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с последующей двукратной перегонкой в токе азота; ФТ очищали возгонкой под вакуумом. Кинетику полимеризации изучали дилатометрически в присутствии инициатора ДАК. При проведении реакции в растворе объемное соотношение MMA : АН и MMA : ДМФА составляло 1 : 1.

Кинетика полимеризации MMA в присутствии MA и ФТ характеризуется постоянством скорости на начальных стадиях процесса и ее понижением по мере возрастания концентраций как MA, так и ФТ (рис. 1). В отсутствие ФТ скорость процесса при использованных концентрациях MA соответствует скорости полимеризации чистого MMA. Торможение процесса при введении ФТ становится понятным в свете представлений об ингибирировании полимеризации донорно-акцепторными системами [3, 5, 6]. Вступая в сополимеризацию, MA – относительно слабый электроно-акцептор (электронное средство  $E=0,8\cdot10^{-19}$  Дж [7]) – после присоединения к растущей полимерной цепи в радикальном состоянии может с достаточной легкостью образовать донорно-акцепторный комплекс [8] с амином, присутствующим в высоких для ингибитора концентрациях (до 0,14 моль/л). Тогда скорость процесса и строение образующихся продуктов будут определяться дальнейшими реакциями этого комплекса.

Сколь-нибудь заметный вклад реакции активных радикалов MMA (R') непосредственно с комплексом [ФТ $\rightarrow$ МА] маловероятен из-за низкой константы равновесия для указанного комплекса. Подобная реакция, но при меньших концентрациях донора и акцептора, не влияла на процесс

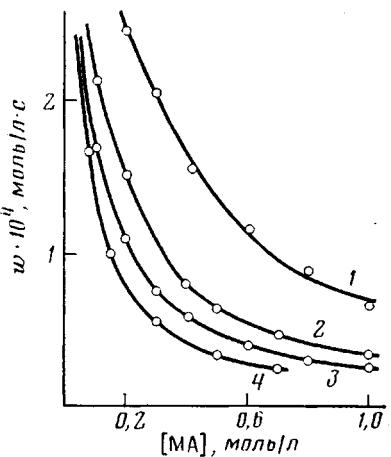


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации MMA от [MA] при 60°.  $[\Phi T]=0,02$  (1); 0,05 (2); 0,075 (3) и 0,14 моль/л (4). Здесь и на рис. 3 и 4  $[ДАК]=1,22 \cdot 10^{-2}$  моль/л

Рис. 2. Зависимость  $w$  [MA] от  $1/w$  (1-4), а также величины отрезков, отсекаемых на оси ординат (5), и тангенса угла наклона прямых 1-4 (6) от  $1/[\Phi T]$

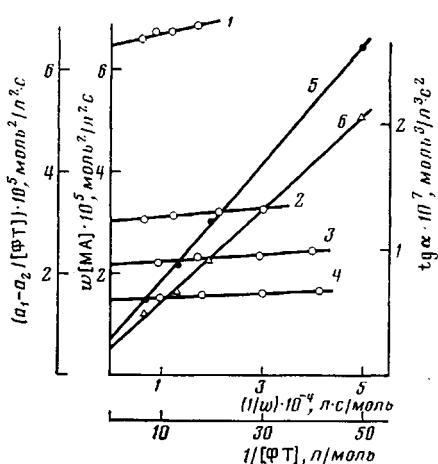


Рис. 2

даже при использовании такого сильного электроноакцептора, как хлоранил [5]. Отметим также, что если лимитирующей стадией процесса ингибирования является взаимодействие  $R^\cdot$  с комплексом  $[\Phi T \rightarrow MA]$ , то скорость полимеризации должна быть пропорциональна величине  $1/[\Phi T][MA]$ . В действительности же наблюдаются существенные отклонения от такой зависимости.

Если пренебречь квадратичным обрывом активных радикалов, основной реакцией их гибели станет взаимодействие с  $\Phi T$ , сопровождающееся, по-видимому, отрывом атома водорода с образованием малоактивного ингибиторного радикала  $X^\cdot$ . Скорость полимеризации с учетом использованных концентраций MA и известных констант сополимеризации для пары MMA - MA ( $r_1=3,5$ ;  $r_2=0,03$  [9]), можно представить как  $w=k_p[R^\cdot][M]$ , где  $[M]$  - концентрация MMA.

Запишем уравнения стационарности по радикалам  $MMA^\cdot(R^\cdot)$ ,  $MA^\cdot(R_A^\cdot)$  и ингибиторным радикалам  $\Phi T^\cdot(X^\cdot)$

$$d[R^\cdot]/dt = w_u + k_{21}[R_A^\cdot][M] - k_{12}[R^\cdot][MA] + k_n[X^\cdot][M] - k_x[R^\cdot][X^\cdot] = 0 \quad (1)$$

$$d[R_A^\cdot]/dt = k_{12}[R^\cdot][MA] - k_{21}[R_A^\cdot][M] - k_u[R_A^\cdot][\Phi T] = 0 \quad (2)$$

$$d[X^\cdot]/dt = k_u[R_A^\cdot][\Phi T] - k_n[X^\cdot][M] - k_x[R^\cdot][X^\cdot] = 0, \quad (3)$$

где  $w_u$  - скорость инициирования;  $k_u$ ,  $k_n$ ,  $k_p$  и  $k_x$  - соответственно константы ингибирования, передачи, роста и рекомбинации ингибиторного радикала с радикалом роста.

После соответствующих преобразований из выражений (1)-(3) получим

$$w[MA] = a_1 + a_2/[\Phi T] + (a_3 + a_4/[\Phi T])/w, \quad (4)$$

где  $a_1 = k_n k_p^2 [M]^3 w_u / 2 k_x k_{12}$ ;  $a_2 = k_n k_{21} k_p^2 [M]^4 w_u / 2 k_x k_u k_{12}$ ;  $a_3 = k_p [M] w_u / 2 k_{12}$ ;  $a_4 = k_{21} k_p [M] w_u / 2 k_n k_{12}$ .

Нетрудно показать, что если регенерация цепи осуществляется при взаимодействии радикала  $X^\cdot$  с MA, а не с MMA, то кинетическое уравнение будет отличаться от уравнения (4) лишь отсутствием второго члена в правой части уравнения.

Как видно из рис. 2, полученные результаты хорошо описываются уравнением (4). Величины отрезков, отсекаемых прямыми на оси ординат, и угловые коэффициенты этих прямых линейно связаны с величиной

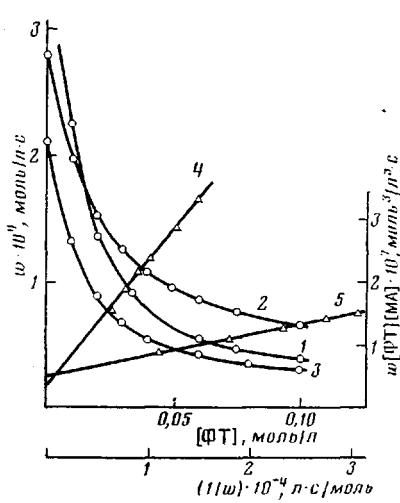


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости  $w$  от  $[FT]$  (1–3) и параметра  $w/[MA][FT]$  от  $1/w$  (4, 5) при полимеризации в массе (1), в ДМФА (2, 4) и в АН (3, 5) при объемном соотношении MMA:ДМФА и MMA:АН=1:1.  $[MA]=0,05$  моль/л

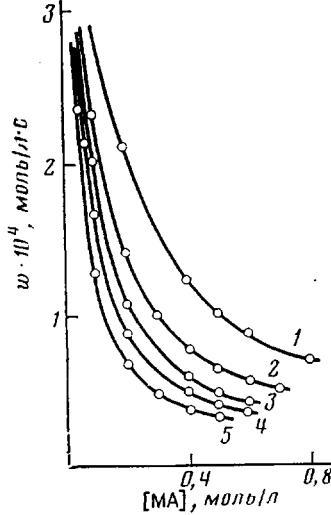


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость  $w$  от  $[MA]$ . Здесь же на рис. 5  $[TЭA]=0,1$  (1); 0,2 (2); 0,3 (3); 0,4 (4) и 0,6 моль/л (5)

$1/[FT]$  (рис. 2, прямые 5, 6), что позволило определить значения параметров  $a_1-a_4$ :  $a_1=7 \cdot 10^{-6}$  моль $^2/\text{л}^2\cdot\text{s}$ ,  $a_2=1,18 \cdot 10^{-7}$  моль $^3/\text{л}^3\cdot\text{s}$ ,  $a_3=-2,1 \cdot 10^{-8}$  моль $^2/\text{л}^2\cdot\text{s}$ ,  $a_4=3,72 \cdot 10^{-9}$  моль $^3/\text{л}^3\cdot\text{s}$ . На основании этих данных с учетом значения  $k_p=513$  л/моль·с [10], двумя независимыми способами были вычислены соотношения констант  $k_{\pi}/k_{21}$  ( $k_{\pi}/k_{21}=a_1[M]/a_2=54$  и  $k_{\pi}/k_{21}=a_4/a_3=52,5$ ), а также  $k_{\pi}/k_X$  ( $k_{\pi}/k_X=a_1/a_3 k_p [M]^2=0,785 \cdot 10^{-3}$  и  $k_{\pi}/k_X=a_2/a_4 k_p [M]^3=0,815 \cdot 10^{-3}$ ).

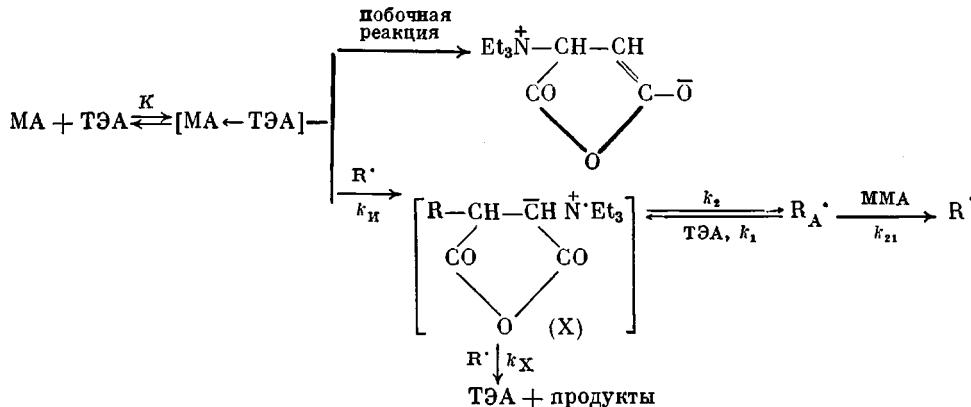
В полярных средах следует ожидать увеличения констант скорости реакций, протекающих через поляризованные переходные состояния. По-видимому, к таким реакциям относятся как реакции ингибиования и регенерации цепи, так и реакции активных радикалов с «чужим» мономером (соответственно константы  $k_{\pi}$ ,  $k_{\pi}$ ,  $k_{21}$ ,  $k_{12}$ ). Согласно данным рис. 3, зависимости  $w$  от концентрации ФТ при проведении полимеризации в ДМФА и в АН спроямляются в координатах  $w/[MA][FT]=f(1/[FT])$ . Следовательно, в данном случае  $a_2 \gg a_1[FT]$  и  $a_4 \gg a_3[FT]$ , т. е.  $k_{21}[M] \gg k_{\pi}[FT]$ .

Отсюда можно сделать вывод, что в полярных средах относительное увеличение константы  $k_{21}$  значительно превосходит аналогичный рост константы ингибиирования. Из величин отрезков ( $a_2$ ), отсекаемых на оси ординат, и тангенсов угла наклона ( $a_4$ ) прямых 4 и 5 (рис. 3) были определены значения  $k_{\pi}/k_X=a_2/a_4[M]^3$ . При этом на основании данных по скоростям полимеризации в растворах в отсутствие МА и ФТ принимали  $k_p=690$  л/моль·с в ДМФА и  $k_p=650$  л/моль·с в АН, концентрация MMA составляла 4,55 моль/л. Согласно проведенным расчетам, в ДМФА  $k_{\pi}/k_X=-3,1 \cdot 10^{-2}$ , а в АН  $k_{\pi}/k_X=0,35$ . Обращает на себя внимание резкое увеличение этого соотношения в полярных средах, по сравнению с величиной  $k_{\pi}/k_X$  при полимеризации в массе (среднее значение  $k_{\pi}/k_X=0,8 \cdot 10^{-3}$ ). Полученные результаты обусловлены, по-видимому, тем, что поляризация переходного состояния, обуславливающая понижение энергии активации, приводит к наибольшему увеличению констант скорости реакций, протекающих с более высокими энергиями активации ( $k_{\pi}$ ,  $k_{21}$ ,  $k_{12}$ ).

При замене ФТ на DMA, не содержащий подвижного атома водорода, не было обнаружено существенного торможения полимеризации вплоть до концентраций МА и DMA соответственно 0,6 и 0,8 моль/л. Имеющиеся данные о некотором уменьшении ММ в присутствии DMA [1] вызваны,

по-видимому, участием ДМА в реакции регенерации цепи. Следовательно, сравнительно высокая эффективность ФТ как ингибитора обусловлена прежде всего наличием в молекуле ФТ подвижного аминного атома водорода.

В случае использования ТЭА, более сильного электроноакцептора, можно было ожидать, что при достаточно высоких его концентрациях, несмотря на отсутствие подвижных атомов водорода, произойдет понижение скорости полимеризации вследствие взаимодействия активных радикалов с комплексом  $[MA \leftarrow TEA]$ . Экспериментальные результаты по кинетике полимеризации в системе MMA – MA – ТЭА свидетельствуют о наличии эффектов торможения, аналогичных наблюдавшимся в системе MMA – MA – ФТ (рис. 4). Вместе с тем при повышенных концентрациях MA и ТЭА в полимеризационной системе происходит образование темноокрашенного осадка, легко растворимого в воде. В ИК-спектрах этого вещества имеются полосы, соответствующие как ТЭА, так и MA. По-видимому, продукт побочной реакции между ТЭА и MA имеет цвиттер-ионный характер, так как известно, что MA довольно легко образует цвиттер-ионы при взаимодействии с сильными электронодонорами [11]. Выделение осадка и последующее его введение в полимеризационную систему, не содержащую ТЭА, в среде АН не привело к торможению процесса. Следовательно, замедление полимеризации в присутствии MA и ТЭА обусловлено реакциями радикалов  $R^\cdot$  с комплексом  $[MA \leftarrow TEA]$  или радикалов  $R_A^\cdot$  с ТЭА по следующей схеме:



Исходя из этой схемы, запишем уравнения стационарности по концентрации активных радикалов и радикального комплекса  $X$

$$d[R^\cdot]/dt = w_a + k_{21}[R_A^\cdot][M] - k_X[R^\cdot][X] - k_n K[R^\cdot][MA][TEA] - k_{12}[R^\cdot][MA] = 0 \quad (5)$$

$$d[R_A^\cdot]/dt = k_{12}[R^\cdot][MA] + k_2[X] - k_1[R_A^\cdot][TEA] - k_{21}[R_A^\cdot][M] = 0 \quad (6)$$

$$d[X]/dt = k_n[R^\cdot][MA][TEA] + k_1[R_A^\cdot][TEA] - k_X[R^\cdot][X] - k_2[X] = 0 \quad (7)$$

Принимая во внимание, что  $w_a = 2k_X[R^\cdot][X]$  и  $[R^\cdot] = w/k_p[M]$ , после соответствующих преобразований из уравнений (5) – (7) получим

$$[TEA][MA]w = \frac{k_p[M]w_n(k_2k_{21}k_p[M]^2/k_X + k_n[TEA]w + k_{21}[M]w)}{2k_1k_{12}w(1 + k_nK[TEA]/k_{12} + k_{21}K[M]/k_{12})} \quad (8)$$

При постоянной концентрации ТЭА уравнение (8) можно записать как

$$[TEA][MA]w = a + b/w, \quad (9)$$

где

$$a = \frac{k_p[M]w_n(k_n[TEA] + k_{21}[M])}{2k_1(k_{12} + k_nK[TEA] + k_{21}K[M])},$$

$$b = \frac{k_2k_{21}k_p^2[M]^3}{2k_Xk_1(k_{12} + k_nK[TEA] + k_{21}K[M])}$$

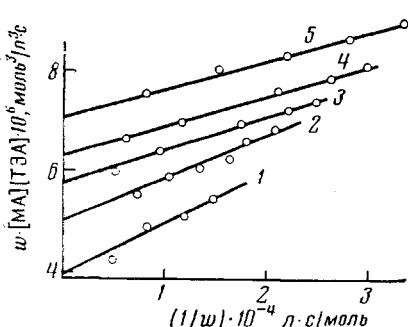


Рис. 5. Зависимость  $w$  [ТЭА] [МА] от  $1/w$

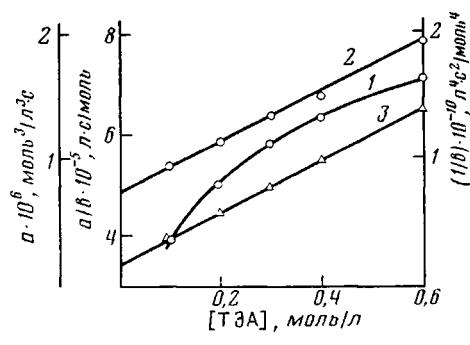


Рис. 6. Зависимости параметров уравнения (9)  $a$  (1),  $1/b$  (2) и  $a/b$  (3) от концентрации ТЭА

Отсюда

$$a/b = k_x/k_2 k_p [M] (1 + k_{ii} [TЭА]/k_{21} [M]) \quad (10)$$

Как видно из рис. 5, уравнение (9) хорошо согласуется с кинетическими результатами, что свидетельствует в пользу справедливости предложенной схемы ингибиования. На основании данных, полученных из рис. 5, на рис. 6 представлены зависимости  $a$ ,  $1/b$  и  $a/b$  от концентрации ТЭА. Прямолинейность зависимостей  $1/b$  и  $a/b$  от [ТЭА] дополнительно подтверждает применимость рассмотренной выше схемы. По величине отрезка, отсекаемого прямой 3 на оси ординат (рис. 6), и тангенсу угла наклона были определены значения отношений констант  $k_{ii}/k_{21} = 105$  и  $k_x/k_2 = 7,9 \cdot 10^7$  л/моль.

Таким образом, если при полимеризации MMA в присутствии донорно-акцепторной ингибирующей системы в качестве электроноакцептора используется соединение, способное к сополимеризации с MMA, то в зависимости от строения электронодонора роль последнего может сводиться либо к обрыву цепи путем перехода подвижного атома водорода на радикал электроноакцептора, либо к катализу реакции рекомбинации.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Праведников А. Н., Новиков С. Н. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 10, с. 1404.
- Yassin A. A., El-Reedy A. M. Europ. Polymer J., 1973, v. 9, № 7, p. 657.
- Иванов А. А., Лысенко Г. М., Жулина И. Н. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 9, с. 679.
- Иванов А. А., Воробьева Н. И., Лысенко Г. М., Калякина Г. В. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1980, т. 23, вып. 10, с. 1315.
- Иванов А. А., Лысенко Г. М. Жулина И. Н. Кинетика и катализ, 1985, т. 26, вып. 2, с. 275.
- Yassin A. A., Rizk N. A. Brit. Polymer J., 1978, v. 10, № 1, p. 77.
- Briegleb G. Angew. Chemie, 1964, v. 76, № 3, p. 326.
- Кузнецова А. А., Новиков С. Н., Праведников А. Н. Докл. АН СССР, 1976, т. 230, № 1, с. 143.
- Хэм Дж. Сополимеризация, М.: Химия, 1971, с. 536.
- Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 206.
- Saegusa T., Kobayashi S., Kimura Y., Ikeda H. J. Macromolec. Sci. A, 1975, v. 9, № 5, p. 641.

Московский институт  
тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
30.V.1985

#### POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE IN THE PRESENCE OF MALEIC ANHYDRIDE AND AMINES

Ivanov A. A., Goryacheva G. K., Romanovich Yu. K.  
Summary

The kinetics of polymerization in the MMA – maleic anhydride – phentiazine system has been analysed. The inhibition as a result of the breaking off of the mobile H atom from the phentiazine molecule by the maleic anhydride radical is concluded. For dimethylaniline instead of phentiazine the inhibiting effects are absent. In the presence of triethylamine the interaction of MMA radicals with triethylamine – maleic anhydride complex is the limiting stage of inhibition, triethylamine catalyzes the square termination reaction.