

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXX

1988

№ 11

УДК 541.64:542.952

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ НОВЫХ ПЕРОКСИДИКАРБОНАТОВ

Фомин В. А., Радбиль Т. И.

В качестве инициаторов полимеризации MMA изучены пероксиды общей формулы  $\text{ROC(O)OOC(O)OR}$ , где  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5\text{C(O)OCH}_2\text{CH}_2$ ;  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{C(O)OCH}_2\text{CH}_2$ ;  $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2$ , а также продукт, в котором R — смесь трех углеводородных радикалов  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ ,  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$  и  $\text{C}_{20}\text{H}_{41}$  в соотношении 1:1:1. Установлено, что полимеризация MMA в присутствии перкарбонатов при 50–80° в области глубоких конверсий характеризуется менее выраженным гель-эффектом по сравнению с известными пероксидами. Последнее объясняено проявлением слабых ингибитирующих свойств за счет структурных особенностей органических фрагментов использованных перкарбонатов.

В настоящее время в процессах получения полиметилметакрилата (ПММА) в качестве инициаторов полимеризации MMA используют диацильные пероксиды, азосоединения, а также некоторые диалкилпероксидикарбонаты, которые имеют ряд существенных недостатков, не позволяющих повышать эффективность действующих процессов и качество выпускаемого ПММА [1–3].

Важное значение в интенсификации процессов полимеризации могут сыграть новые пероксидикарбонаты, специфические особенности которых проявляются при исследовании кинетики гомолиза связи O—O в органических растворителях и в процессе превращения образующихся свободных радикалов [4–6].

Цель настоящей работы — изучение инициирующей активности ряда симметричных пероксидикарбонатов, содержащих в своем составе различные органические фрагменты, в процессе полимеризации MMA, а также оценка некоторых свойств образующегося ПММА.

Исходные пероксидикарбонаты синтезировали взаимодействием соответствующих хлорформиатов с пероксидом натрия в среде органического растворителя. Значения  $n_D^{20}$  (т. пл.), MM и содержание активного кислорода  $[\text{O}]_a$  в исследуемых пероксидах удовлетворительно совпадало с литературными и расчетными данными [4, 5].

Бис-(бензоилоксизтилен) (I): т. пл. 52°,  $[\text{O}]_a=3,82\%$ ,  $M=415$ ; бис-(гептапеноилоксизтилен) (II):  $n_D^{20} 1,4442$ ,  $[\text{O}]_a=3,64\%$ ,  $M=427$ ; бис-(метоксизтоксизтил) (III):  $n_D^{20} 1,4378$ ,  $[\text{O}]_a=4,94\%$ ,  $M=322$ ; бис-(феноксизтоксизтил) (IV):  $n_D^{20} 1,5143$ ,  $[\text{O}]_a=3,48\%$ ,  $M=444$ ; бис-(алкил)пероксидикарбонат (V)<sup>1</sup>: т. пл. 41–43°,  $[\text{O}]_a=2,25$ ,  $M=620$  (в соединении V алкил представляет собой смесь из трех углеводородных радикалов:  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ ,  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$  и  $\text{C}_{20}\text{H}_{41}$ ).

Эффективные  $k_{\text{sf}}$  и мономолекулярные  $k_m$  константы термического распада пероксидов I–V определяли в бензоле в приборе, позволяющем проводить гомолиз и отбирать пробы в среде аргона. Анализировали содержание пероксидов подометрическим методом.  $\alpha,\alpha$ -Дифенил- $\beta$ -пикрилгидразил (ДФПГ) для определения эффективности инициаторов I–V перекристаллизовывали из хлороформа, т. пл. 137°.

Кинетику полимеризации MMA в интервале 50–80° изучали термометрическим методом в стеклянных ампулах с внешним диаметром 5 и высотой 65 мм в атмосфере аргона, навеска вещества 0,1–0,2 г. MMA перед использованием дополнительную очистку перегонкой в атмосфере аргона при т. кип. 47°/1,33 кПа,  $n_D^{20} 1,4163$ , содержание основного вещества не ниже 99,98%. Начальную скорость полимеризации рассчитывали при 2–3%-ной конверсии мономера. MM полимера определяли вискозиметрическим методом в хлороформе при 25° и находили по формуле  $[\eta]=4,8 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,8}$ .

Кинетические параметры полимеризации MMA, инициированной пероксидами I–V, рассчитывали с использованием основного уравнения кинетики радикальной

<sup>1</sup> В получении пероксида принимал участие В. Н. Головченко.

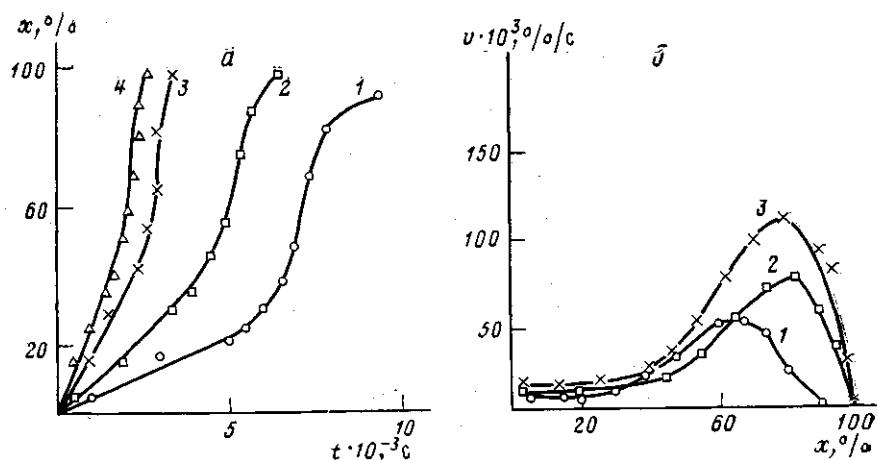


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ММА, инициированной пероксидом I, при 55 (1), 60 (2), 70 (3) и 80° (4) в координатах конверсия – время (а) и скорость – конверсия (б). Здесь и на рис. 2 и 3  $[I] = 0,03$  моля активного кислорода/л

полимеризации; константы скорости инициирования  $k_{in}$  – по формуле  $k_{in} = \frac{v_{in}^2 k_0}{[I][M]^2 k_p^{1/2}}$ , где  $v_{in}$  – начальная скорость полимеризации ММА, моль/л·с;  $k_p$  и

$k_0$  – константы элементарных реакций роста и обрыва цепи соответственно;  $[I]$  – концентрация инициатора, моль/л;  $[M]$  – концентрация ММА (принята равной 9,3 моль/л). Величину отношения  $k_p/k_0^{1/2}$  определяли из температурной зависимости  $k_p/k_0^{1/2} = 85 \cdot e^{-4500/RT}$ .

На рис. 1 приведены кинетические кривые полимеризации ММА, инициированной пероксидом I; аналогичные кривые для полимеризации ММА получены и в присутствии остальных инициаторов II–V.

Значение порядка по инициатору для всех исследованных пероксидикарбонатов в интервале концентраций 0,005–0,025 моль/л лежит в пределах 0,50 и 0,54, что является следствием обрыва цепей путем взаимодействия полимерных радикалов (бимолекулярный обрыв).

Результаты полимеризации ММА в присутствии пероксидикарбонатов I–V, представленные в табл. 1, показывают, что по значениям начальных скоростей полимеризации исследуемые пероксиды можно расположить в следующий ряд в зависимости от их инициирующей способности: V>III>II>I>IV. Однако при изучении кинетики гомолиза перекарбонатов I–V в бензоле при 60° и исходной концентрации 0,01 моль/л значения  $k_{eff}$  различались практически на порядок (табл. 2).

Наблюдаемое различие значений  $k_{eff}$  исследуемых пероксидикарбонатов и их несоответствие полученным значениям начальных скоростей полимеризации ММА может быть обусловлено несколькими причинами: либо значительным вкладом индуцированного распада в общий процесс в случае термолиза соединений III–V, либо склонностью образующихся свободных радикалов к внутри- и межмолекулярному превращению с образованием молекулярных продуктов.

Указанные причины могут существенно повлиять на значения начальных скоростей полимеризации в присутствии инициаторов I–V.

С целью исключения индуцированного распада пероксидов I–V и определения мономолекулярных констант гомолиза  $k_m$  проводили реакцию их термолиза при 60° в присутствии ловушки алcoxильных (карбонатных) радикалов в среде кумола и стирола. В этих условиях индуцированный распад симметричных пероксидикарбонатов практически исключается [5].

Полученные данные (табл. 2) показывают, что прочность кислород-кислородных групп в пероксидах I–V различается незначительно, и значения  $k_m$  находятся в интервале  $(0,95–1,30) \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>, что существенно отличается от показателей  $k_{eff}$ , особенно для соединений III и IV.

Таблица 1

## Кинетические параметры полимеризации ММА, инициированной пероксидикарбонатами I—V

Пероксид	T°	$v_n \cdot 10^3$ , моль/л·с	$v_i \cdot 10^3$ , моль/л·с	$E_a$ , кДж/моль	$M \cdot 10^{-3}$
I	55	0,47	4,78	76,1	1470
	60	0,75	7,21		1300
	70	1,40	10,21		1170
II	50	0,29	—	75,2	1350
	60	0,84	7,96		1260
	70	1,49	14,89		1050
	80	4,40	19,21		910
III	50	0,33	5,62	70,0	1420
	60	1,02	7,50		1200
	70	1,65	12,47		1040
IV	50	0,28	2,53	79,0	1300
	60	0,74	6,09		1239
	70	1,39	6,93		1070
V	55	0,79	2,44	68,6	1400
	60	1,03	8,71		1280
	70	1,69	8,34		1040

\* Скорость в период гель-эффекта.

Таблица 2

## Кинетические данные по распаду пероксидов I—V и инициированию ими полимеризации ММА при 60°

Пероксид	$k_{\text{зФ}} \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$k_M \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$k_I \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$f_I$
I	1,1	1,1	0,74	0,4
II	1,2	1,3	0,93	0,4
III	9,2	1,2	1,40	0,5
IV	3,6	1,0	0,73	0,5
V	1,9	1,0	1,40	0,6

Следовало ожидать, что и начальные скорости полимеризации ММА в присутствии перкарбонатов I—V будут располагаться в последовательности, соответствующей значениям  $k_m$ , характеризующим скорость гомолиза связей О—О, исключающих побочные цепные процессы. Однако и в данном случае наблюдается несоответствие значений  $v_n$  показателям  $k_m$ .

Вероятно, это несоответствие можно объяснить различной эффективностью  $f_I$ , обусловленной в первую очередь активностью органических фрагментов в соединениях I—V. Значения  $f_I$ , определенные методом ингибиторов в бензоле при 60° в присутствии ДФПГ [7] при соотношении пероксид: ДФПГ = 1 : 2 и исходных концентрациях каждого из реагентов не более чем  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л, приведены в табл. 2. Эффективность инициирования пероксидов I—V в присутствии ММА ( $f_{\text{ММА}}$ ) с ДФПГ определить не удалось, так как наблюдалось взаимодействие ММА с ДФПГ. В связи с этим величину  $f_{\text{ММА}}$  в присутствии инициаторов I—V оценивали из отношения начальных скоростей полимеризации ММА с известным инициатором — ди(циклогексил)пероксидикарбонатом (ЦПК) и изучаемых соединений [8]. Практического различия между значениями эффективности инициирования пероксидов I—V, определенными первым и вторым расчетным методами, не наблюдалось.

Исходя из полученных значений  $f_I$  и мономолекулярных констант распада, константы инициирования, характеризующие эффективность соеди-

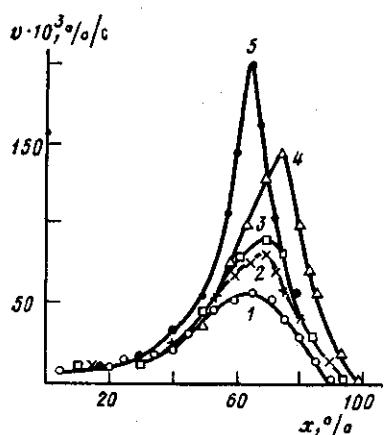


Рис. 2

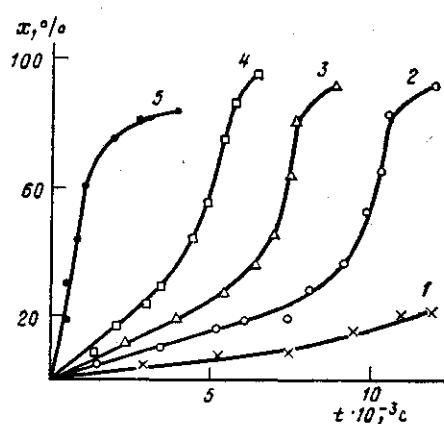


Рис. 3

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации MMA при  $60^\circ$ , инициированной пероксидами III (1), II (2), V (3), дилаурил пероксидом (4) и ЦПК (5) в координатах скорость – конверсия

Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации MMA при  $60^\circ$ , инициированной пероксидом бензоила (1), азодинитрилом изомасляной кислоты (2), дилаурил пероксидом (3), пероксидом I (4), ЦПК (5) в координатах конверсия – время

нений I–V в процессе полимеризации MMA, располагаются в ряд  $V \geqslant III > II > I \geqslant IV$ .

Более низкую активность пероксида I можно объяснить относительно низкими значениями  $k_n$ , а также  $f_n$  за счет образования в процессе гомолиза внутримолекулярных циклических продуктов в клетке растворителя [6].

Что касается пероксида IV, то в данном случае значение  $f_n$  находится на уровне соединения III, однако значение  $k_n$  самое низкое из всего ряда исследуемых пероксидикарбонатов. Последнее, по-видимому, обусловлено микропримесями фенола, от которого не удается избавиться при выделении пероксида IV.

Важным критерием при выборе эффективных инициаторов полимеризации MMA наряду с высокой начальной скоростью инициирования является и способность активных инициаторов проводить полимеризацию с равномерной скоростью в течение всего процесса.

Как следует из рис. 2, кинетика полимеризации MMA в присутствии пероксидов I–V в области глубоких конверсий характеризуется гель-эффектом, который выражен в значительно меньшей степени по сравнению с таковым для ЦПК и дилаурил пероксида. Наблюдаемые более низкие значения гель-эффекта в случае соединений I–V, вероятно, можно объяснить строением органических фрагментов, входящих в их состав. Прежде всего это характерно для соединений I–IV, содержащих лабильную связь C–H у атома кислорода простого или сложного эфира в группе  $-\text{OC}\text{H}_2-$ , что благоприятствует атаке растущей цепи полимера с образованием на молекуле пероксида свободной валентности, частично стабилизированной за счет взаимодействия свободного электрона с  $p$ -электронами кислорода  
 $\swarrow \text{C}=\ddot{\text{O}}-\text{[5]}$ .

В случае пероксида V эта реакция менее предпочтительна, обрыв цепей ПММА в вязких средах по механизму слабого ингибирования менее выражен, что и вызывает более резкое autoускорение в присутствии инициатора V по сравнению с инициаторами I–IV [9].

Таким образом, установлено, что изученные пероксидикарбонаты являются более активными инициаторами по сравнению с диацильными пероксидами и азосоединениями (рис. 3) в процессе полимеризации MMA.

При этом показано, что эффективность инициирования и начальные скорости полимеризации, как и способность пероксидов I–V подавлять «кинетический пик» на глубоких стадиях полимеризации, обусловлены структурой органических фрагментов в исследуемых инициаторах. Высокая инициирующая способность пероксидов I–V в сочетании с эффективным регулированием скорости полимеризации MMA на глубоких стадиях конверсии указывает на возможность использования их в процессах интенсификации действующих производств получения блочного ПММА при сохранении относительно высоких значений молекулярных масс образующегося полимера.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Lieske S., Thinius K. // Plaste und Kautschuk. 1973. В. 20. № 7. С. 516.
2. Ito K. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1975. V. 13. № 2. Р. 401.
3. Тосикаидзу У., Хироши С. Пат. 48-16993 Япония // РЖХим. 1974. 9C 347.
4. Эглис В. С., Лихтеров В. Р., Фомин В. А. // Журн. орган. химии. 1970. Т. 6. № 3. С. 459.
5. Фомин В. А., Эглис В. С., Нозрина Ф. Д. // Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. № 1. С. 32.
6. Фомин В. А., Лихтеров В. Р., Эглис В. С. // Журн. орган. химии. 1971. Т. 7. № 1. С. 76.
7. Овчинникова Ю. И., Фомин В. А., Дьячков А. И., Эглис В. С. // Журн. общ. химии. 1981. Т. 51. № 10. С. 2355.
8. Овчинникова Ю. И., Фомин В. А., Радбиль Т. И., Дьячков А. И., Штаркман Б. П. // Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Горький, 1984. С. 16.
9. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М., 1974. С. 148.

Поступила в редакцию:  
17.VI.1987

#### POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE IN THE PRESENCE OF NEW POROXIDICARBONATES

Fomin V. A., Radbil' T. I.

#### Summary

The peroxides R—O—C(O)—O—O—C(O)—O—R, where R is  $C_6H_5C(O)OCH_2CH_2-$ ,  $C_6H_{13}C(O)OCH_2CH_2-$ ,  $CH_3(OCH_2CH_2)_2-$ ,  $C_6H_5(OCH_2CH_2)_2$  and the mixture of three hydrocarbon radicals  $C_{16}H_{33}$ ,  $C_{18}H_{37}$  and  $C_{20}H_{41}$  in the 1:1:1 ratio have been studied as initiators of polymerization of MMA. Polymerization of MMA in the presence of percarbonates at 50–80° in the region of high conversions is characterized by lesser gel effect comparing with known peroxides. This fact is explained by manifestation of weak inhibiting properties because of the structural features of organic fragments of used percarbonates.