

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXXI

1989

№ 11

УДК 541.64:542.952

**[В. В. Коршак], Н. М. Козырева, С. Б. Скубина,  
Б. М. Прудков**

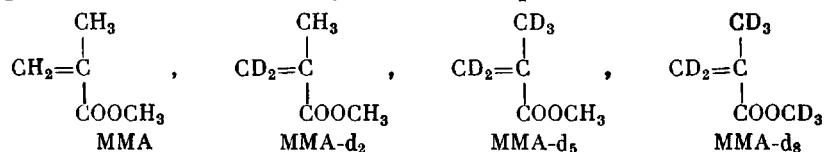
## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОТОПОМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Изучено влияние изотопного замещения, обусловленного заменой атомов водорода на дейтерий в метилметакрилате в различных положениях, на процесс его полимеризации. Определены кинетические параметры. Обнаружен обратный изотопный эффект — повышение скорости полимеризации в результате дейтерирования мономера.

В работах [1, 2] рассмотрено влияние изотопов на термодинамические параметры процессов полимеризации и физико-химические свойства полипропилена и полиметилметакрилата.

В настоящей работе изложены результаты исследования влияния изотопного замещения на процесс полимеризации MMA, дейтерированного в различных положениях, с целью выявления кинетического изотопного эффекта.

В работе использовали следующие мономеры:



Кинетику радикальной полимеризации метилметакрилатов изучали дилатометрическим методом [3]. В табл. 1 приведены значения плотности мономеров при различных температурах.

Кинетические кривые полимеризации изотопомеров MMA имеют вид, характерный для процессов, протекающих с гель-эффектом, что видно на примере MMA-d<sub>2</sub> (рис. 1). Характер изменения выхода полимеров до 10%-ной конверсии с различным изотопным составом представлен на рис. 2.

Из табл. 2 видно, что скорость полимеризации возрастает при увеличении содержания дейтерия в составном повторяющемся звене мономера. Эти различия подчеркивают наличие обратного кинетического изотопного эффекта, мерой которого служит отношение констант скоростей реакций с участием легкого и тяжелого изотопов. Численные значения указанных параметров приведены в табл. 3 и 4. Поскольку на стадии обрыва поли-

Таблица 1

### Температурная зависимость плотности изотопных производных MMA

Мономер	Плотность (г/см <sup>3</sup> ) при T, K			
	293	323	333	343
MMA	0,932	0,902	0,889	0,878
MMA-d <sub>2</sub>	0,958	0,927	0,916	0,905
MMA-d <sub>5</sub>	0,992	0,956	0,944	0,932
MMA-d <sub>8</sub>	1,022	0,987	0,974	0,960

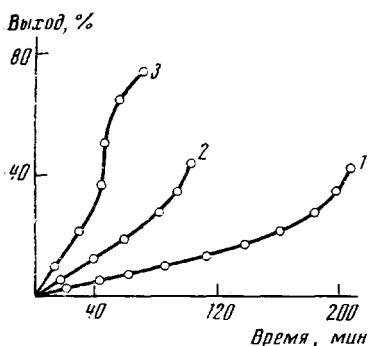


Рис. 1

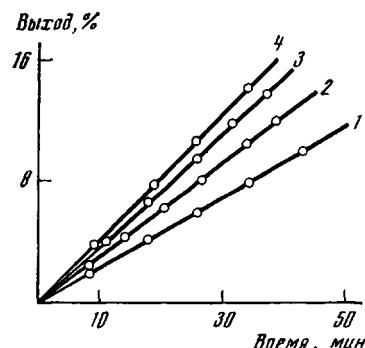


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации MMA-d<sub>2</sub> в присутствии 0,0422 моль/л перекиси бензоила при 323 (1), 333 (2) и 343 К (3)

Рис. 2. Зависимость выхода ПММА (1), ПММА-d<sub>2</sub> (2), ПММА-d<sub>5</sub> (3) и ПММА-d<sub>8</sub> (4) до 10%-ной конверсии от продолжительности полимеризации при 333 К в присутствии 0,0422 моль/л перекиси бензоила

мерной цепи происходит гомолитический разрыв связи С—Н, а связь С—D прочнее, чем С—Н, то замена водородсодержащего мономера на дейтерированный понижает скорость обрыва и тем самым увеличивает скорость полимеризации. Это приводит к изотопному эффекту и в значениях молекулярных масс: у дейтерированного полимера она больше, чем у его водородсодержащего аналога. Так, ПММА-d<sub>8</sub> и ПММА, полученные при 343 К в присутствии 0,0422 моль/л перекиси бензоила, имеют молекулярные массы, равные  $23 \cdot 10^4$  и  $18,8 \cdot 10^4$  соответственно. Увеличение температуры и концентрации инициатора приводит к снижению молекулярных масс, значения которых для ПММА-d<sub>8</sub> приведены в табл. 5.

Из температурных зависимостей констант скоростей реакций следует, что энергии активации для всех мономеров одинаковы и составляют 72 кДж/моль; поэтому изменение константы скорости будет обусловлено

Таблица 2

Скорости полимеризации изотопомеров MMA

Мономер	$v \cdot 10^4$ , моль/л·с при $T$ , К		
	323	333	343
MMA	2,00	3,76	9,04
MMA-d <sub>2</sub>	2,45	4,80	11,63
MMA-d <sub>5</sub>	2,71	5,34	12,77
MMA-d <sub>8</sub>	3,36	6,19	14,47

Примечание. Здесь и в табл. 3 и 4 концентрация перекиси бензоила 0,0422 моль/л.

Таблица 4

Изотопные эффекты при полимеризации изотопомеров MMA

$T$ , К	Изотопный эффект		
	$k_H/k_{d_2}$	$k_H/k_{d_5}$	$k_H/k_{d_8}$
323	0,83	0,77	0,63
333	0,80	0,73	0,63
343	0,79	0,76	0,66

Таблица 3  
Константы скорости при полимеризации изотопомеров MMA

Мономер	$k \cdot 10^4$ (л <sup>1/2</sup> /моль <sup>1/2</sup> ·с) при $T$ , К		
	323	333	343
MMA	1,15	2,21	5,42
MMA-d <sub>2</sub>	1,38	2,75	6,79
MMA-d <sub>5</sub>	1,50	3,01	7,07
MMA-d <sub>8</sub>	1,83	3,51	8,19

Таблица 5  
Молекулярные массы ПММА-d<sub>8</sub>, полученного в различных условиях

Температура полимеризации, К	М · 10 <sup>-4</sup> при концентрации инициатора [I] · 10 <sup>3</sup> , моль/л		
	21,1	42,2	84,4
323	290	73	22
333	130	28	—
343	—	23	—

ваться предэкспоненциальным множителем, значения которого для ММА, MMA-d<sub>2</sub>, MMA-d<sub>5</sub>, MMA-d<sub>8</sub> равны соответственно  $3,85 \cdot 10^7$ ;  $4,61 \cdot 10^7$ ;  $5,01 \cdot 10^7$  л<sup>1/2</sup>/моль<sup>1/2</sup>·с.

Таким образом, при замещении атомов водорода дейтерием в ММА наблюдается кинетический изотопный эффект, причем максимальное его значение достигается при полном изотопном замещении.

Полимеризацию изотопомеров ММА проводили в блоке при 323–343 К в среде аргона. В качестве инициатора использовали перекись бензоила, переосажденную из раствора хлороформа этиловым спиртом. Технические мономеры очищали от ингибитора по общепринятой методике [3] с последующей вакуумной ректификацией. Полимеры выделяли осаждением из ацетонового раствора изопропиловым спиртом и сушили в вакууме.

Уменьшение объема реакционной смеси в процессе полимеризации фиксировалось через определенные промежутки времени с помощью катетометра КМ-6. Кинетические параметры полимеризации изотопомеров рассчитывали на ЭВМ «Электроника ДЗ-28». Плотность мономеров при различных температурах находили пикнометрически [4]. Молекулярную массу полимеров вычисляли из данных вискозиметрических измерений [5].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев Н. К., Лебедев Б. В., Смирнова Н. Н., Васильев В. Г., Козырева Н. М., Скубина С. Б., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 5. С. 357.
2. Коршак В. В., Козырева Н. М., Скубина С. Б., Дьячковский Ф. С., Цветкова В. И., Недорезова П. М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2789.
3. Гладышев Г. П. Полимеризация винильных мономеров. Алма-Ата, 1964. С. 173.
4. Григорьев А. П., Федотова С. Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. М., 1977. С. 175.
5. Калинина Л. С. Качественный анализ полимеров. М., 1975. С. 67.
6. Лосев И. П., Федотова О. Я. Практикум по химии высокомолекулярных соединений. М., 1962. С. 40.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
02.06.88

V. V. Korshak, N. M. Kozyreva, S. B. Skubina, B. M. Prudskov

#### STUDY OF POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE ISOTOPOMERS

#### Summary

Effect of the isotopic substitution of hydrogen atoms with deuterium ones in methyl methacrylate in various positions on its polymerization has been studied. The kinetic parameters of the process were determined. The reverse isotopic effect (increase of the rate of polymerization as a result of deuteration of a monomer) was detected.