

УДК 541(515+64):542.952

ИНИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА АЦЕТИЛЦИКЛОГЕКСИЛСУЛЬФОНИЛПЕРОКСИДОМ

© 1995 г. Ю. И. Пузин, Г. В. Леплянин, Р. Л. Сафиуллин

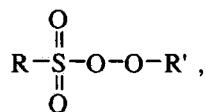
*Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 69
Поступила в редакцию 21.04.94 г.*

Исследована полимеризация метилметакрилата, инициированная ацетилциклогексилсульфонилпероксидом, в сравнении с полимеризацией под действием пероксидов бензоила или лаурила, дициклогексилпероксидикарбоната, азо-бис-изобутиронитрила. Оценены константы скорости и энергии активации процессов инициирования, передачи цепи на инициатор и мономер. Показано, что процесс полимеризации протекает с большими скоростями, заканчивается быстрее и приводит к полимеру, имеющему меньшую ММ, чем в случае традиционно используемых инициаторов. Получены данные по термостабильности и температуре стеклования полимера.

Сера и ее соединения широко применяются в химии высокомолекулярных соединений в качестве мономеров, регуляторов ММ, сшивающих агентов, ингибиторов и передатчиков цепей, стабилизаторов полимерных материалов. Гораздо менее известны серосодержащие инициаторы процессов полимеризации. Вовлекая соединения серы в инициирование полимеризации, можно вводить серосодержащие фрагменты в полимерную молекулу в качестве концевых групп. Их характер имеет большое значение для стабилизации полимеров, инициирование деструкции которых осуществляется по концевым группам, например, ПММА, ПС и другие.

Для инициирования полимеризации используют окислительно-восстановительные инициирующие системы с участием соединений серы [1], серосодержащие инициаторы, прежде всего пероксидные [2].

Многие серосодержащие пероксиды синтезировать и выделить трудно [2]. Ацилсульфонилпероксиды



где R', R = Ar, Alk, $-\text{C}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{R}}}$ обладают несколько большей устойчивостью [3, 4]; описано использование ацетилциклогексилсульфонилпероксида (АЦСП) в качестве инициатора полимеризации стирола [5], протекающей с высокой скоростью, и супензионной полимеризации винилхлорида [6]. Однако исследование кинетических характеристик процесса полимеризации мономеров, в том числе ММА, и тем более свойств полученных полимеров, не проводилось.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

АЦСП синтезировали и очищали по известной методике [7]. Инициаторы пероксиды бензоила (ПБ) и лаурила (ПЛ), дициклогексилпероксидикарбонат (ЦПК) и ДАК очищали перекристаллизацией из спирта.

За процессом полимеризации следили дилатометрически [8]. По достижении 5%-ной конверсии полимер высаживали из бензольного раствора

Таблица 1. Кинетические параметры полимеризации MMA и молекулярной массы ПММА

Инициатор	[I] × 10 ³ , моль/л	T, °C	w ₀ × 10 ⁴ , моль/л с	w _n × 10 ⁸ , моль/л с	M × 10 ⁻⁵
АЦСП	5.0	32	1.257	4.0223	3.570
	3.0	32	1.015	2.6240	4.744
	2.0	32	0.812	1.6780	4.302
	1.0	32	0.567	0.8179	4.008
	5.0	40	2.627	12.9002	2.986
	3.0	40	1.973	7.2809	3.252
	1.0	40	1.170	2.5595	3.887
	5.0	60	11.387	114.3598	1.583
	3.0	60	8.242	59.9115	1.918
ЦПК	2.0	60	6.493	37.1891	2.211
	1.0	60	4.795	20.2795	2.814
ДАК	1.0	40	0.567	0.6011	6.994
	1.0	60	4.195	15.5219	2.450
ПЛ	1.0	40	0.183	0.0626	14.500
	1.0	60	1.198	1.2659	11.110
ПБ	1.0	40	0.138	0.0356	19.460
	1.0	60	0.898	0.7113	16.920

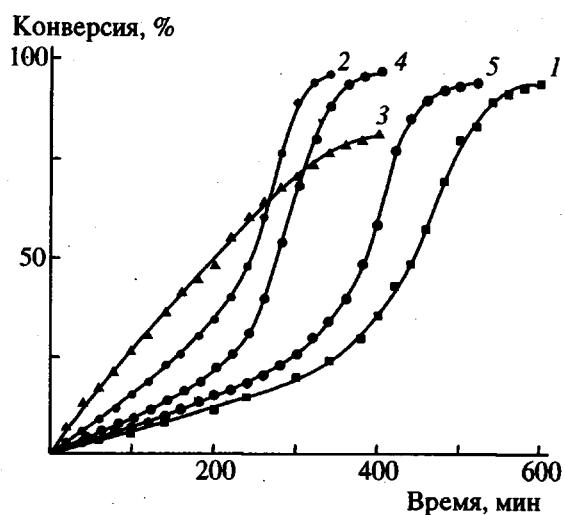


Рис. 1. Полимеризация MMA при 40 (1), 50 (2), 60°C (3 - 5), инициированная 2×10^{-3} моль/л АЦСП (1 - 3), ДАК (4) и ПБ (5).

в гексан, сушили и определяли ММ (вискозиметрия, 25°C, бензол, $[\eta] = 0.94 \times 10^{-4} M^{0.76}$ [8]) и термостабильность полимера; затем полученные образцы подвергали дополимеризации при 120°C и определяли температуру стеклования и разложения (5%- и 10%-ного).

Термостабильность и температуры разложения определяли по дериватографическим данным (дериватограф Q-1500 D фирмы МОМ, Венгрия, навеска 50 мг, скорость нагревания 5 град/мин).

Температуру стеклования определяли с помощью динамометрических весов В.А. Каргина по методике, приведенной в работе [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 и на рис. 1 представлены кинетические данные по полимеризации MMA при различных

Таблица 2. Кинетические параметры полимеризации MMA, инициированной АЦСП

Параметр	Значение параметра		
	32°C	40°C	60°C
Иницирование полимеризации			
$k_i \times 10^5, \text{с}^{-1}$	0.83 ± 0.03	2.52 ± 0.07	20.4 ± 0.8
$E_a, \text{кДж/моль}$		95.54	
$A \times 10^{11}, \text{с}^{-1}$		2.00	
Передача цепи на инициатор АЦСП			
$C_I \times 10^2$	1.38 ± 0.06	3.44 ± 0.09	10.1 ± 0.4
$E_a, \text{кДж/моль}$		77.35	
Передача цепи на мономер MMA			
$C_M \times 10^4$	1.12 ± 0.03	1.20 ± 0.04	1.32 ± 0.05
$E_a, \text{кДж/моль}$		24.21	

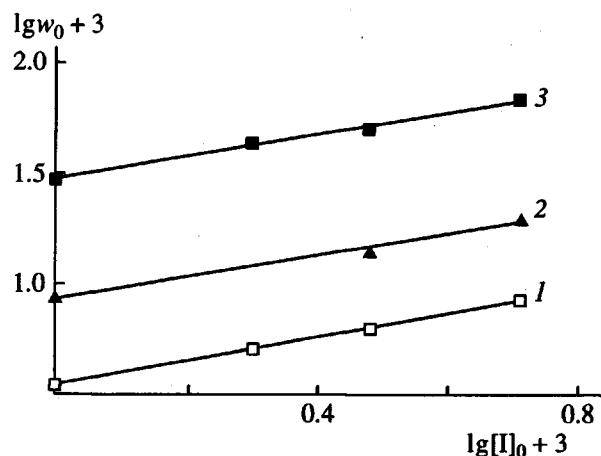


Рис. 2. Зависимости логарифма начальной скорости полимеризации MMA от логарифма концентрации АЦСП при 32 (1), 40 (2) и 60°C (3).

температурах и концентрациях АЦСП. Для сравнения приведены результаты исследования полимеризации в присутствии других, широко используемых инициаторов (ДАК, ЦПК, ПЛ и ПБ). Видно, что кинетические кривые полимеризации, инициированной указанными инициаторами и АЦСП, однотипны. Порядок по АЦСП оказался равен 0.56 (32°C), 0.54 (40°C), 0.50 (60°C) (рис. 2), что указывает на инициирование по радикальному механизму. Энергия активации полимеризации невысока – 59 ± 5 кДж/моль. Следовательно, скорость полимеризации при повышении температуры будет расти несколько медленнее, чем в случае полимеризации, инициированной ПБ или ДАК, имеющих большую энергию активации полимеризации, что видно из данных табл. 1.

Учитывая, что скорость полимеризации w_p связана со скоростью инициирования w_i выражением (1), а для констант роста k_p и обрыва k_o цепей при полимеризации MMA справедливы уравнения (2) и (3) [10] и исходя из известных значений w_i , была рассчитана скорость инициирования (табл. 1). Так как $w_i = 2f k_i [I]$ и полагая, что $2f = 1$, можно рассчитать значения k_i , а также найти значения E_a инициирования (табл. 2). Величина E_a инициирования (159 кДж/моль), как и E_a полимеризации, ниже, чем для ацил(ароил)пероксидов [8].

$$w_p = \frac{k_p}{(2k_o)^{0.5}} [M] \sqrt{w_i}, \quad (1)$$

$$k_p = 8.7 \times 10^5 \exp \left\{ -\frac{19700}{RT} \right\}, \quad (2)$$

$$k_o = 1.09 \times 10^8 \exp \left\{ -\frac{5000}{RT} \right\}, \quad (3)$$

где $[M]$ – концентрация мономера.

Важно, что значение предэкспоненциального множителя A оказалось обычным для A мономолекулярных реакций [11]. Если учесть, что, впервые, A для мономолекулярных реакций непосредственно связан с частотой колебаний в направлении координаты реакции (частотой разрываемой связи в АЦСП), и, во-вторых, значения A находятся в пределах $10^{11} - 10^{14} \text{ с}^{-1}$ и соответствует частотам колебаний связей в молекулах в интервале $100 - 3000 \text{ см}^{-1}$ (область IR и NIR), то молекула АЦСП, ее пероксидная связь, являются малоустойчивыми.

Из приведенных на рис. 1 кинетических кривых полимеризации MMA, инициированной АЦСП, видно, что при 40 и 50°C процесс протекает с ярко выраженным гель-эффектом, а при 60°C скорость полимеризации практически постоянна. Как и ожидалось, полимеризация, инициированная АЦСП, заканчивается быстрее и протекает с большей скоростью, чем при использовании ЦПК, ДАК или ПБ (рис. 1).

Повышение концентрации АЦСП приводит к снижению ММ полимера (табл. 1). ПММА, полученный в присутствии инициаторов ЦПК, ПЛ, ПБ, ДАК, имеет большую ММ, что связано с меньшей скоростью полимеризации и инициирования.

Известно, что степень полимеризации P_n определяется не только инициированием, но и процессами, протекающими при обрыве цепей [12]

$$P^{-1} = \frac{k_o w}{k_p^2 [M]^2} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]}, \quad (4)$$

где C_M и C_I – относительные константы передачи цепи соответственно на мономер или инициатор; $[M]$ и $[I]$ – концентрации мономера и инициатора. Исходя из значений P_n , w и $[I]$, а также зная значения k_p (1) и k_o (2), можно оценить значения C_M и C_I по уравнению (5) (табл. 2).

$$P^{-1} - \frac{k_o w}{k_p^2 [M]^2} = C_M + C_I \frac{[I]}{[M]}. \quad (5)$$

На рис. 3 представлена зависимость, соответствующая выражению (5) для начального момента времени. Видно, что при 32°C передача цепи на инициатор практически не протекает, но при повышении температуры полимеризации она заметно нарастает. Исходя из зависимости (5), можно определить и константу передачи цепи на мономер (табл. 2). Как и следовало ожидать, она оказалась невысокой; ее значение неплохо совпадает с приведенными в литературе [12].

ПММА, полученный с использованием АЦСП, имеет обычные для него термостабильность и температуру стеклования (табл. 3). Нужно отметить, что ПММА, синтезированный при 32°C , имеет несколько меньшие $T_{5\%}$ и $T_{10\%}$, что связано, вероятно, с повышенным содержанием связей ти-

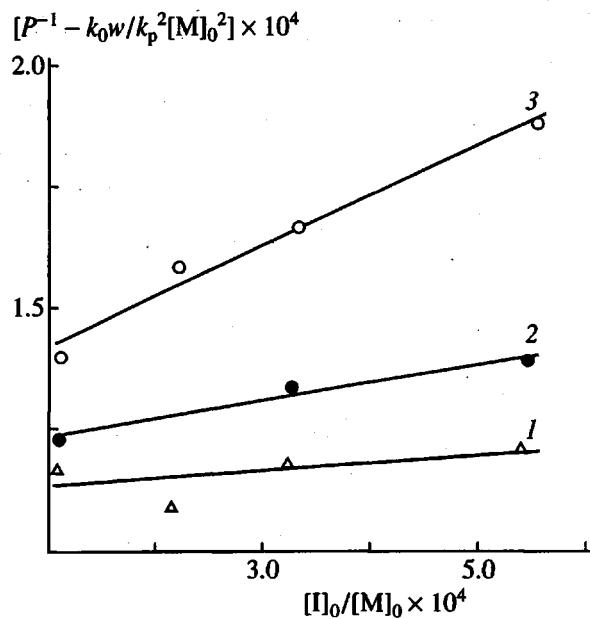


Рис. 3. Графическое определение констант передачи цепи на мономер и инициатор. $T = 32$ (1), 40 (2) и 60°C (3).

па “голова к голове”, образующихся преимущественно при невысоких температурах вследствие рекомбинации макрорадикалов. Несколько повышенная термостабильность при концентрации АЦСП 1×10^{-3} моль/л связана, видимо, с эффектом низких концентраций [13].

Таблица 3. Термические свойства ПММА

Инициатор	$[I] \times 10^3$, моль/л	$T, ^\circ\text{C}$	ПММА 5%-ной конверсии		Стекло ПММА		$T_c, ^\circ\text{C}$
			$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	
АЦСП	1.0	32	231	241	226	239	108
	2.0	32	214	232	220	231	102
	3.0	32	213	237	219	228	105
	5.0	32	227	247	218	228	105
	1.0	40	243	254	237	248	107
	2.0	40	229	240	230	241	102
	3.0	40	221	229	225	238	102
	5.0	40	231	239	224	235	101
	1.0	60	273	284	228	243	108
	2.0	60	222	230	223	243	106
	3.0	60	232	240	228	241	105
	5.0	60	215	223	207	228	103
ПБ	1.0	60	196	209	236	246	104
ДАК	1.0	60	235	250	242	249	104
ПЛ	1.0	40	236	252	230	243	102
ЦПК	1.0	50	189	217	228	243	102
	1.0	60	213	260	223	244	100

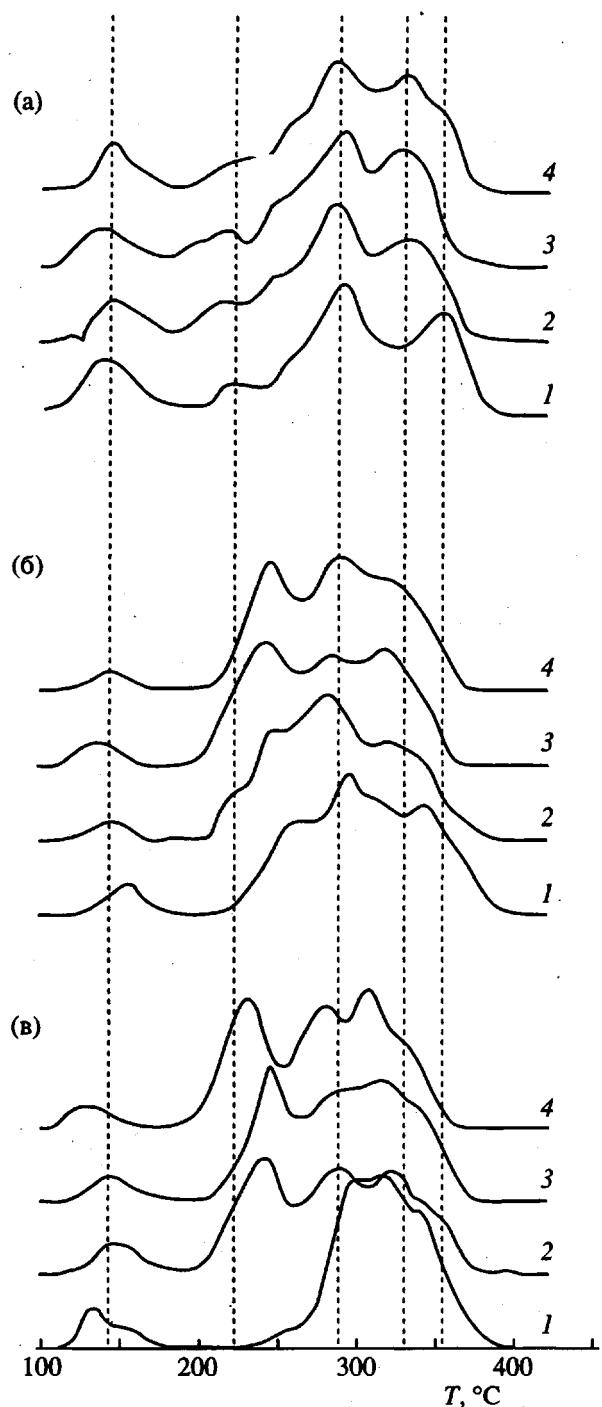
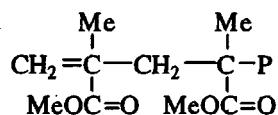
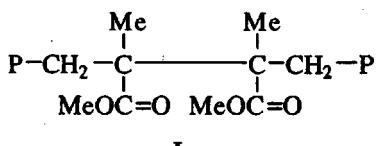


Рис. 4. Дериватограммы ПММА, полученного при 32 (а), 40 (б) и 60°C (в) и концентрации АЦСП $c \times 10^3 = 1$ (1), 2 (2), 3 (3) и 5 моль/л (4).

Участие АЦСП в инициировании полимеризации приводит к включению его фрагментов в макромолекулу ПММА в качестве концевых групп. Известно [13], что деструкция ПММА протекает как радикальная деполимеризация, инициированная распадом концевых групп, поэтому исследование деструкции ПММА является методом, позволяющим судить о строении концевых групп макрополимера.

На рис. 4 приведены дериватограммы, снятые при деструкции ПММА, полученного при различных концентрациях АЦСП и температурах. Видно, во-первых, что при любых концентрациях инициатора или температурах полимеризации происходит деструкция, вызванная распадом самых слабых связей типа "голова к голове" (I) (140 - 180°C) [14], образующихся при рекомбинации растущих макрорадикалов.



II

Во-вторых, при деструкции ПММА, полученного при 32°C, слабо выражен пик (220 - 260°C), вызванный деполимеризацией, инициированной распадом ненасыщенных концевых групп (II) [13, 14], образующихся в результате обрыва растущих макрополимеров путем диспропорционирования. Если же ПММА был получен при 40 или 60°C, то вклад инициированной таким образом деполимеризации нарастает. Известно [15], что при невысоких температурах обрыв цепей преимущественно идет за счет рекомбинации, но уже при 60°C существенно преобладает диспропорционирование.

В-третьих, повышение концентрации АЦСП больше 2×10^{-3} моль/л не вызывает существенного изменения характера дериватограмм. Но, как уже отмечалось, ПММА, полученный при меньших концентрациях инициатора, имеет повышенную термостабильность. Из рис. 4 видно, что при распаде такого полимера практически отсутствует деполимеризация, инициированная распадом ненасыщенных концевых групп.

Органическое стекло на основе ПММА, полученное с использованием АЦСП, имеет несколько меньшую термостабильность вследствие, видимо, более широкого ММР полимера, но отмеченные для ПММА 5%-ной конверсии тенденции сохраняются. Из табл. 3 также видно, что T_c в целом близки и мало зависят от условий полимеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рузин Ю.И., Леплыянин Г.В., Шаульский Ю.М., Толстиков Г.А. // Eur. Polym. J. 1988. V. 24. № 6. P. 579.
2. Рузин Ю.И., Леплыянин Г.В. // Sulfur Reports. 1990. V. 10. Pt. 1. № 1. P. 1.
3. Разуваев Г.А., Лихтеров В.Р., Этлис В.С. // Журн. общ. химии. 1961. Т. 31. № 2. С. 274.

4. Разуваев Г.А., Лихтеров В.Р., Этлис В.С. // Журн. общ. химии. 1962. Т. 32. № 6. С. 2033.
5. Хардин А.П., Навроцкий В.А., Курдюков А.М. Черкассы, 1980. 6 с. – Деп. в ОНИИТЭХим 06.01.81. № 13хп.
6. Пат. 56-8843 Япония. 1975.
7. Graf R. // Ann. 1952. B. 578. S. 50.
8. Гладышев Г.П., Гибов К.М. Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования. Алма-Ата: Наука, 1968.
9. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / Под ред. Николаева А.Ф. Л.: Химия, 1972. С. 95.
10. Mahabadi H., O'Driscoll K. // J. Macromol. Sci., Chem. 1977. V. 11. № 5. P. 967.
11. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1984.
12. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1952.
13. Пузин Ю.И., Леплянин Г.В. // Всесоюз. конф. "Радикальная полимеризация". Горький, 1989. С. 83.
14. Grassi H., Scott Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988.
15. Solomon D.H. // J. Macromol. Sci., Chem. 1982. V. 17. № 2. P. 337.
16. Cacioli P., Moad G., Rizzardo E., Serelis A.K., Solomon D.H. // Polym. Bull. 1984. V. 11. № 4. P. 325.

Initiation of Methyl Methacrylate Polymerization by Acetylcylohexylsulfonyl Peroxide

Yu. I. Puzin, G. V. Leplyanin, and R. L. Safiullin

*Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences
pr. Oktyabrya 69, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia*

Abstract – Polymerization of methyl methacrylate initiated by acetylcylohexylsulfonyl peroxide was studied in comparison with polymerization catalyzed by benzoyl or lauroyl peroxides, dicyclohexylperoxydicarbonate, and AIBN. The rate constants and activation energies for initiation and chain transfer to initiator and monomer were evaluated. It was shown that the process of polymerization proceeds at a higher rate, goes to completion faster, and gives polymers having smaller molecular mass than in the case of common initiators. Data on the thermal stability and glass transition temperature of the prepared polymer were obtained.