

УДК 541.64

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. В. ЛЕШЛЯНИН, член-корреспондент АН СССР С. Р. РАФИКОВ

**ОСОБЕННОСТИ ИНИЦИИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА СИСТЕМОЙ ПЕРЕКИСЬ
БЕНЗОИЛА — N, N'-ДИЭТИЛАНИЛИН**

Известно ⁽¹⁾, что эффект клетки приводит к существенному изменению скорости инициирования ($V_{ин}$) радикальной полимеризации уже на начальных степенях превращения мономера в полимер. Это объясняется как уменьшением константы скорости распада инициатора ⁽²⁾, так и уменьшением эффективности инициирования ⁽³⁾, причем в основном эти изменения определяются увеличением микровязкости системы ⁽⁴⁾. Однако эффект клетки, играющий столь существенную роль ($V_{ин}$ уменьшается иногда в 2–5 раз) на стадии инициирования цепей при радикальной полимеризации, рассматривался только лишь для инициаторов, распадающихся с образованием радикальных пар. Представлялось интересным определить, как зависит от глубины превращения $V_{ин}$ систем, в которых инициирующие первичные радикалы возникают не парами, а в одиночку.

В качестве такой системы была выбрана окислительно-восстановительная система перекись бензоила — N, N'-диэтиланилин (ПБ — ДЭА); инициирование полимеризации осуществляется в данном случае бензоатными радикалами, возникающими в одиночку при разложении предварительно образовавшегося из компонентов системы комплекса ⁽⁵⁾.

$V_{ин}$ определялась на различных степенях превращения методом фотонингибирования ⁽⁶⁾. В качестве фотонингибитора использовался *n*-бутилнитрит. Для исследования использовались тщательно очищенные обычными методами вещества со следующими характеристиками: метилметакрилат — т. кип. 42,0°/100 мм; перекись бензоила — т. пл. 105,0°; N, N'-диэтиланилин — т. кип. 92,0°/11 мм; *n*-бутилнитрит — т. кип. 26,0°/43 мм.

Кинетику полимеризации изучали dilatометрически. Dilатометр из молибденового стекла помещали в проточную кварцевую кювету. Температуру воды в термостате поддерживали с точностью $\pm 0,01^\circ$. Исследования проводили при температурах 40–50–60°. Определенные из зависимостей Аррениуса энергии активации составили: общая энергия активации полимеризации 14,2 ккал/моль, энергия активации инициирования 18,0 ккал/моль. Эти значения находятся в полном соответствии с литературными данными ⁽¹⁾.

Результаты определения $V_{ин}$ системой ПБ — ДЭА при полимеризации метилметакрилата представлены на рис. 1, из которого видно, что при эквимолекулярном соотношении компонентов инициирующей системы $V_{ин}$ остается практически постоянной на всех исследованных степенях превращения (незначительное уменьшение можно отнести к расходу инициатора). Уменьшение концентрации ДЭА, по сравнению с эквимолекулярной, ведет к появлению зависимости $V_{ин}$ от глубины превращения. Объясняется это осуществлением двух самостоятельных пиков инициирования: окислительно-восстановительной системой и не участвующей в образовании комплекса ПБ. Для сравнения приведена кривая зависимости $V_{ин}$ от глубины превращения чистой ПБ. Ход всех зависимостей полностью сохраняется при изменении температуры (40–50–60°).

Независимость $V_{ин}$ при полимеризации метилметакрилата системой ПБ — ДЭА от глубины превращения, т. е. в конечном счете от вязкости среды, позволяет сделать некоторые заключения о механизме иницирования.

Вероятно, ни константа скорости распада, ни эффективность иницирования в данном случае не зависят от жесткости клетки. Это может быть верным при условии, если продукты распада первоначального комплекса (аминиевый ион-радикал и бензоатный радикал ⁽⁷⁾) не взаимодействуют между собой с образованием исходного соединения или неактивных в иницирующем отношении продуктов. Поскольку иницирует полимеризацию только бензоатный радикал ⁽⁷⁾, аминиевый ион-радикал должен

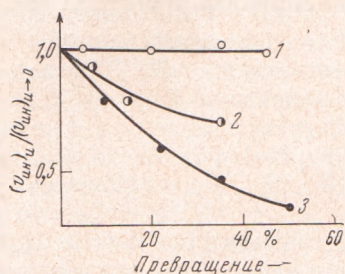


Рис. 1

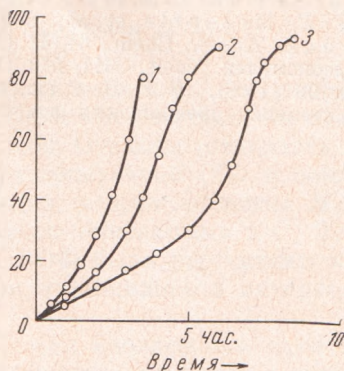


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $V_{ин}$ от глубины превращения при полимеризации метилметакрилата системой ПБ — ДЭА. Температура 60°C , фотонгибитор *n*-бутилнитрит, $4,55 \cdot 10^{-3}$ мол/л. $[\text{ПБ}] = 3,86 \cdot 10^{-3}$ мол/л для 1, 2, 3. 1 — $[\text{ДЭА}] = 3,86 \cdot 10^{-3}$ мол/л, $(V_{ин})_{u \rightarrow 0} = 7,5 \cdot 10^{-8}$ мол/л·сек.; 2 — $[\text{ДЭА}] = 1,93 \cdot 10^{-3}$ мол/л, $(V_{ин})_{u \rightarrow 0} = 5,0 \cdot 10^{-8}$ мол/л·сек.; 3 — $[\text{ДЭА}] = 0,00$ $(V_{ин})_{u \rightarrow 0} = 1,3 \cdot 10^{-8}$ мол/л·сек

Рис. 2. Кинетика полимеризации метилметакрилата при 60°C , иницирующей системой ПБ — ДЭА. Обозначения те же, что на рис. 1

быть либо достаточно стабильной частицей, либо дезактивироваться во вторичных процессах.

Иницирующий бензоатный радикал может выходить из клетки как диффузионным, так и эстафетным путем. Увеличение жесткости клетки по мере превращения мономера в полимер приводит к перераспределению роли этих процессов, причем все большее значение приобретает эстафетная передача цепи через полимер. Однако скорость взаимодействия молекул мономера с бензоатным радикалом или с полимерным радикалом, образовавшимся при эстафетной передаче, практически одинакова, поэтому механизм выхода радикала из клетки не должен влиять на $V_{ин}$.

В большом числе работ отмечается «основной парадокс» радикальной полимеризации при глубоких степенях превращения, заключающийся в том, что хотя реакция обрыва цепей контролируется диффузией уже в средах с вязкостью мономера, гель-эффект наступает обычно при конверсиях 10–20%. Это явление объяснялось компенсацией уменьшения константы обрыва цепей уменьшением $V_{ин}$ ⁽⁸⁾ и теперь подтверждается нашими данными. Из рис. 2 видно, что чем меньше зависит $V_{ин}$ от глубины превращения, тем при более ранних степенях превращения наступает само ускорение полимеризации, и при постоянной $V_{ин}$ гель-эффект наблюдается при нулевой конверсии. Таким образом, особенности иницирования полимеризации системой ПБ — ДЭА достаточно хорошо объясняются

с точки зрения отсутствия эффекта клетки, благодаря образованию в клетке одиночного иницирующего радикала. Можно полагать, что аналогичные закономерности будут обнаруживаться и в других подобных случаях.

Институт химии
Башкирского филиала Академии наук СССР
Уфа

Поступило
14 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
² П. Е. Мессерле, С. Р. Рафиков, Г. П. Гладышев, ДАН, **166**, 158 (1966).
³ Г. П. Гладышев, П. Е. Мессерле и др., ДАН, **168**, 1093 (1966). ⁴ S. R. Rafikov, P. E. Messerle et al., Polymer Letters, **5**, 715 (1967). ⁵ L. Horner, E. Schwenk, Angew. Chem., **61**, 41 (1948). ⁶ Г. В. Лепляниц, Г. П. Гладышев, Высокомолек. соед., **B11**, 579 (1969). ⁷ L. Horner, E. Schwenk, Lieb. Ann., **566**, 69 (1950). ⁸ Г. П. Гладышев, И. М. Гибов, Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования, Алма-Ата, 1968.