

УДК 541.64:547.391.1

В. С. ДАВТЯН, Ш. А. МАРКАРЯН, Г. С. СИМОНЯН  
Р. П. МЕЛИКСЕТЯՆ, Н. М. БЕЙЛЕРЯՆ

## ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В РАСТВОРАХ ДИАЛКИЛСУЛЬФОКСИДОВ

Изучены кинетические закономерности процесса радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА), инициированной 2, 2'-диазонзобутиронитрилом (АИБН) в сульфоксидных растворителях. Получена функциональная зависимость скорости полимеризации от концентрации компонентов.

$$W_n = K_{эф}[ММА][АИБН]^{1/2}[S]^a.$$

Показано, что при увеличении размера алкильного углеводородного радикала сульфоксидов, константа передачи цепи увеличивается: ДМСО ( $0,75 \cdot 10^{-5}$ ), ДЭСО ( $5,7 \cdot 10^{-5}$ ), ДБСО ( $60 \cdot 10^{-5}$ ).

Известно, что растворители существенно влияют на элементарные стадии процесса радикальной полимеризации винильных мономеров [1—4]. В роли таких растворителей могут выступать полярные диалкилсульфоксиды [диметилсульфоксид— $\{(CH_3)_2SO\}$  ДМСО, диэтилсульфоксид— $\{(C_2H_5)_2RO\}$  ДЭСО, дибутилсульфоксид— $\{(C_4H_9)_2SO\}$  ДБСО], которые имеют высокую диэлектрическую проницаемость и характеризуются сильными протонакцепторными свойствами [5]. Следует отметить, что в работе [1] было обнаружено ускоряющее действие ДМСО на полимеризацию ММА.

В данной работе изучены кинетические закономерности процесса радикальной полимеризации ММА, инициированной АИБН не только в ДМСО, но и в ДЭСО, ДБСО. На основании полученных данных рассмотрена взаимосвязь между процессом полимеризации и структурой сульфоксидов.

**Экспериментальная часть.** ММА освобождали от стабилизатора промыванием 10%-ным раствором КОН, влагу высушивали над  $CaCl_2$ . Перегонку производили непосредственно перед использованием его в вакууме при пониженном давлении в токе азота.

АИБН очищали многократной перекристаллизацией из абсолютно го метилового спирта. Очистку и сушку бензола производили по методике, описанной в [6]. Диалкилсульфоксиды высушивали над LiH и перегоняли через молекулярное сито.

Скорость полимеризации измеряли dilatометрическим методом. Реакционные растворы предварительно обезгаживали четырехкратным замораживанием и размораживанием в вакууме. Полимеризацию проводили в атмосфере азота.

Константы передачи цепи на растворитель определяли при проведении полимеризации до 8%-ной конверсии. Полимер осаждали добавлением смеси этанол—вода (2:1).

Скорость инициирования определяли методом ингибирования. ис-

пользуя стабильный радикал 2, 2', 6, 6' тетраметилпиперидин-1-оксид ( $\mu = 1$ ).  $(RN\bullet)$   $W_{ин.} = \frac{[RNO\bullet]_0}{\tau} \cdot [RNO]_0$  — начальная концентрация ста-

бильного радикала,  $\tau$  — время индукционного периода. Опыты проводили при  $+60 \pm 0,1^\circ C$ . Молекулярные массы полиметилметакрилата (ПММА) определяли вискозиметрически при  $+25 \pm 0,1^\circ C$  в ацетоне [7].

**Результаты и обсуждение.** Найдено, что скорость иницирования во всех сульфоксидных растворителях имеет одну и ту же зависимость от концентрации АИБН.

$$W_{ин.} = 1,66 \cdot 10^{-5} [АИБН], \text{ где } K_{ин.} = 1,66 \cdot 10^{-5}.$$

Из этого следует, что сульфоксиды-растворители не влияют на скорость иницирования радикальной полимеризации ММА. При этом полимеризация характеризуется порядком по концентрации инициатора, равным 0,5.

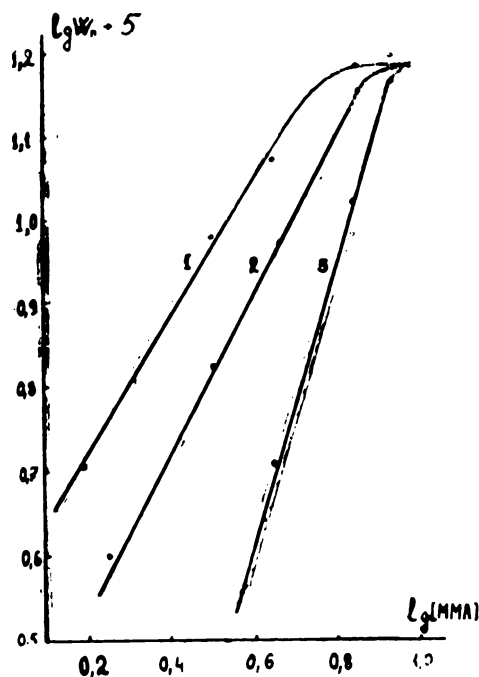


Рис. 1. Зависимость  $W_n$  от  $[MMA]$ ,  $[АИБН] = 1,25 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

1. в ДМСО, 2. в ДЭСО, 3. в ДБСО.

Из рис. 1 следует, что порядок по мономеру при его больших концентрациях изменяется в широком интервале. Видно также, что увеличение размера алкильного радикала в сульфоксидах приводит к уменьшению скорости полимеризации.

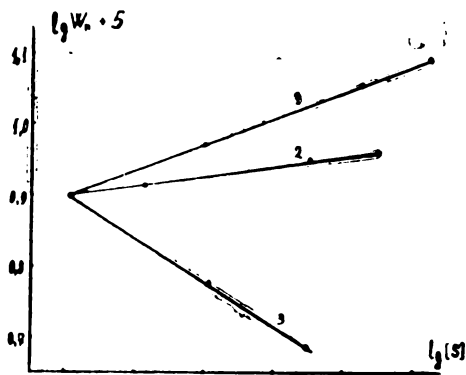


Рис. 2. Зависимость  $W_n$  от концентрации сульфоксида

( $MMA = 4,54$  моль/л,  $АИБН = 1,25 \cdot 10^{-3}$  моль/л).

1. ДМСО, 2. ДЭСО, 3. ДБСО.

На рис. 2 представлена зависимость скорости полимеризации от концентрации сульфоксидов, откуда определяли порядки по сульфоксидам (а). Концентрация сульфоксидов варьировалась за счет введения бензола в реакционную смесь (при постоянных значениях  $[MMA]$  и  $[АИБН]$ ). Константа передачи цепи для бензола при полимеризации ММА равна  $0,2 \cdot 10^{-5}$  [8]. Различное влияние сульфоксидов (ДМСО, ДЭСО, ДБСО) на скорость полимеризации (ср. кр. 1, 2, 3 на рис. 2) говорит о возможном участии сульфоксида—растворителя в акте передачи цепи. Поэтому были определены константы передачи цепи ( $C_p$ ) на сульфоксид (рис. 3). Полученные значения  $C_p$  и  $a$  приведены в табл. 1.

Таблица 1

Растворитель	$C_p \cdot 10^{+5}$	$a$
ДМСО	0,75	0,23
ДЭСО	5,7	0,08
ДБСО	60	-0,296

Как следует из табл. 1, в ряду ДМСО-ДЭСО-ДБСО  $C_p$  увеличивается приблизительно на два порядка.

Известно, что вязкость среды приводит к увеличению скорости полимеризации, т. к.

$$K_{об.} \sim \frac{1}{\eta} [9] \quad (\text{вязкости этих}$$

сульфоксидов приблизительно одинаковы и в три раза больше вязкости ММА). С другой стороны, на скорость полимеризации влияет и способность растворителя участвовать в акте передачи цепи. Можно полагать, что в случае ДМСО на скорость полимеризации в основном влияет вязкость, в то время как в случае ДЭСО и в особенности ДБСО превалирует процесс передачи цепи на растворитель, что приводит к уменьшению скорости полимеризации (рис. 2). Возможным объяснением наблюдаемых зависимостей может быть то, что образовавшийся от сульфоксидов радикал проявляет малую в сравнении с макрорадикалом активность в продолжении кинетической цепи.

С ходом зависимостей  $\lg W_n + 5$  от  $\lg [S]$  симбатно связано и изменение средних молекулярных весов ПММА от количества добавляемого сульфоксида (табл. 2).

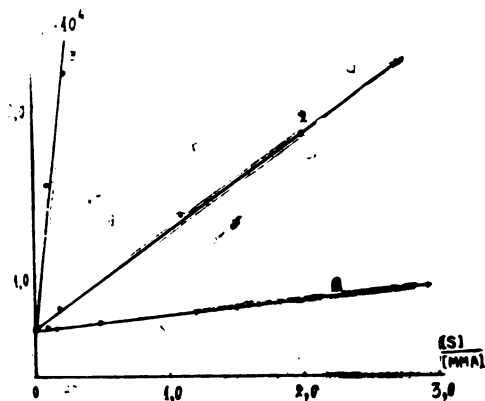


Рис. 3. Зависимость обратной величины степени полимеризации от соотношения растворитель (S)/мономер (ММА).

1. ДМСО, 2. ДЭСО, 3. ДБСО.

Таблица 2

Смешанный растворитель	ДМСО-С <sub>6</sub> H <sub>6</sub>			ДЭСО-С <sub>6</sub> H <sub>6</sub>			ДБСО-С <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		
	0,2	0,64	0,87	0,04	0,5	0,7	-0,02	0,22	0,5
$\lg [R_2SO]$									
$\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$	7,5	8,6	11,4	6,10	6,4	7,15	5,1	3,0	2,4

На основании полученных данных уравнение для скорости полимеризации можно представить в следующем виде:

$$W_n = K_{эф.} [MMA] [AIBN]^{1/2} [S]^a.$$

Следует отметить, что в работе [1] (для объяснения действия ДМСО на полимеризацию ММА), в уравнении скорости полимеризации также была учтена функциональная зависимость от концентрации ДМСО, которая была дана в нераскрытом виде.

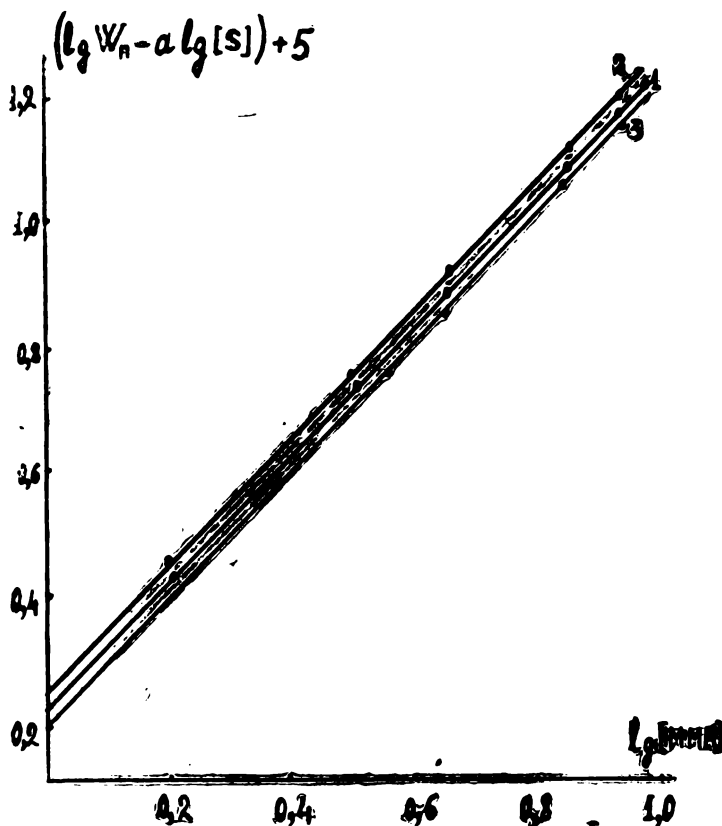
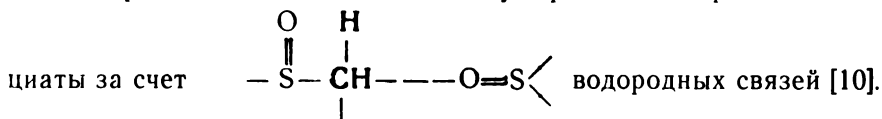


Рис. 4. Зависимости  $(\lg W_n - a \lg [S]) + 5 / \lg [MMA]$  в сульфоксидных растворителях:  
1. ДМСО, 2. ДЭСО, 3. ДБСО.

Порядок по мономеру, полученный из графической зависимости в координатах  $(\lg W_n - a \lg [S]) + 5; \lg [MMA]$  (рис. 4), равен единице. Как видно из ср. кр. 1, 2, 3 рис. 4, зависимости  $\lg W_n - a \lg [S]$  от  $\lg [MMA]$  одинаковы для всех сульфоксидов.

В заключение отметим, что участие изученных сульфоксидов в акте передачи цепи может быть обусловлено наличием атома водорода в  $\alpha$ -положении относительно  $>SO$  группы. Подвижность  $\alpha$ -водорода, в частности, проявляется в способности сульфоксидов образовывать самоассо-



Кафедра физической  
и коллоидной химии

Поступила 14.03.1984

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Gupta S. N., Nandi U. S. Role of Dimethyl sulfoxide as a solvent for Vinyl Polymerization.—J. of Polymer sciences, 1970, A—1, v. 8, p. 1493.

2. Гальперина Н. И., Гугунава Т. А., Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. Радикал. полимериз. акриловой и фторакриловой кислот в различных растворителях.—Высокомоле. соед., 1975, А, 17, № 7, с. 1455.
3. Pavlinec J., Borsig E. The Effect of mixed Solvents Pyridine-carbon tetrachloride on the Radical Polymer. of Methyl Methacrylate.—J. Polym. Chem. Ed., 1981, v. 19, №9, p. 2305.
4. Kamachi M. Liaw. Der. J. Nozakura S—ichi. Solvent Effect on Radical Polymer. of Methyl Methacrylate.—Polym. J., 1981, v. 13, № 1, p. 41.
5. Паркер А. Успехи орг. химии. Т. 5, с. 5, М.: 1968.
6. Органикум (под ред. Шветлик К.), т. 2, с. 356, М.: Мир, 1979.
7. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 251.
8. Maurice M., Piirma I. The branching reaction II. Styrene and Methyl Methacrylate.—J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 21, p. 5596.
9. Zafar M. M., Polymer. of Methyl Methacrylate in solution.—Makromol. Chem., 1972, 157, p. 219.
10. Маркарян Ш. А., Давтян В. С., Бейлерян Н. М. О некоторых особенностях спектров ЯМР—<sup>1</sup>H растворов диэтилсульфоксида.—ЖСХ, 1984, т. 25, № 3; Арм. хим. журнал, 1984, т. 37, № 6; Исследования самоассоциации диэтилсульфоксида методами ЯМР и ИКС.—Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 6.

Վ. Ս. ԴԱՎԹՅԱՆ, Շ. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Գ. Ս. ՍԻՄՈՆՅԱՆ,  
Ռ. Պ. ՄԵԼԻՔՍԵՅԱՆ, Ե. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

**ՄԵԹԻԼՄԵՏԱԿՐԻԼԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ  
ՍՈՒԼՅՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ԼՈՒՄԻՉՆԵՐՈՒՄ**

**Ա մ փ ք ո ւ մ**

Ուսումնասիրված են ՄՄԱ-ի ռադիկալային պոլիմերման պրոցեսի կինետիկ օրինաչափությունները ինիցիված 2,2'-դիազոդոբուտիրոնիտրիլով սուլֆօքսիդային լուծիչներում: Ստացված է պոլիմերման արագության ֆունկցիոնալ կախվածությունը կոմպոնենտների կոնցենտրացիայից.

$$W = K_{9\phi} [MMA] [AIBN]^{1/2} [S]^2,$$

Յուլյց է տված, որ սուլֆօքսիդների ալկիլ ածխաջրածնական ռադիկալի մեծացումից շղթայի փոխանցման հաստատունները մեծանում են.

$$DMCO(0,75 \cdot 10^{-5}); \quad DЭCO(5,7 \cdot 10^{-5}); \quad ДБСО(60 \cdot 10^{-5}):$$