

## Активность промышленных инициаторов в процессе полимеризации метилметакрилата

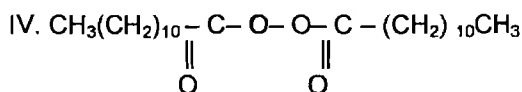
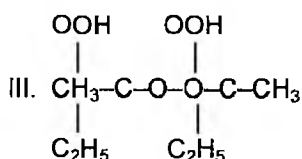
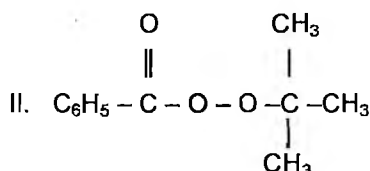
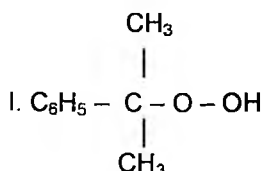
Соединения, генерирующие свободные радикалы, используют в производстве полимеризационных пластмасс, синтетического каучука, резинотехнических изделий, стеклопластиков и других полимерных материалов. В качестве источников свободных радикалов чаще всего используют органические и неорганические пероксиды, азосоединения, N-нитрозоанилиды, триазены, дибензилы [1].

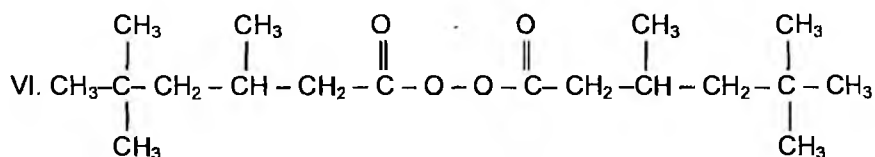
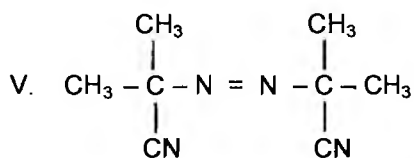
С помощью инициаторов радикальных процессов производится и перерабатывается свыше половины общего объема выпускаемых в промышленности полимерных материалов.

Наибольшее применение в промышленности находят органические пероксиды и азосоединения.

В настоящей работе проведено исследование иницирующей активности промышленных инициаторов в процессе полимеризации метилметакрилата при помощи дилатометрического метода. Дилатометрический метод исследования полимеризации метилметакрилата стал возможен благодаря работе Шульца и Харборга, которые определили плотности метилметакрилата и полиметилметакрилата при различных температурах и рассчитали коэффициенты контракций для различных температур при полимеризации метилметакрилата в массе [2]. Дилатометрический метод исследования кинетики полимеризации основан на регистрации уменьшения объема полимеризующейся системы во времени. Уменьшение объема системы при полимеризации вызвано тем, что плотность исходного мономера меньше плотности образующегося полимера.

Дилатометрический метод использован нами для оценки качества инициаторов полимеризации стирола [3-5], ускорителей отверждения ненасыщенных полиэфирных смол [6], виниловых мономеров [7], ингибиторов полимеризации [8], растворителей [7] и витаминов [9]. Определены погрешности различных стадий дилатометрического метода [10], что позволяет рекомендовать дилатометрический метод для оценки качества соединений, используемых при производстве и эксплуатации полимерных материалов.





В настоящей работе dilatометрическим методом исследована сравнительная активность следующих промышленных инициаторов: гидропероксида кумола «гипериз» (I), трет-бутилпербензоата (II), пероксида метилэтилкетона «МЭК» (III), пероксида лауроила (IV), 2,2'-азобис-(изобутиронитрила) «ЧХЗ-57» (V), ди(3,5,5-триметилгексаноил)пероксида «Trigonox-36-CD-75» (VI) в процессе полимеризации метилметакрилата.

Для контроля качества инициаторов полимеризации согласно ГОСТам и ТУ используется целый ряд характеристик: плотность, показатель преломления, температура плавления, содержание основного вещества и др. Наиболее важной характеристикой инициатора является содержание основного вещества. Для пероксидов для определения основного вещества и активного кислорода используются различные варианты йодометрического метода, для азосоединений содержание основного вещества оценивают при помощи азотного числа. Для некоторых инициаторов эти методы являются трудоемкими и сложными и не используются на предприятиях Республики Беларусь для входного контроля продуктов и контроля за изменением качества инициаторов в процессе хранения. Кроме того, содержание основного вещества является косвенной характеристикой иницирующей активности, т.к. наличие незначительных количеств примесей может либо сильно ускорить реакцию иницирования, либо замедлить или прекратить ее.

Ведущие фирмы – производители инициаторов – наряду с традиционными показателями качества используют: кинетические параметры процесса разложения инициаторов (температуру периода полураспада и константы скорости распада) [11], время максимального подъема температуры при полимеризации по ТУ 6-110269955-1-88, время достижения определенного значения вязкости системы по ГОСТ 16756-71. При помощи dilatометрического метода можно определить те характеристики вещества, которые наиболее важны для его практического использования в полимеризационных процессах: скорости полимеризации, константы скорости полимеризации, скорости иницирования полимеризации, константы скорости иницирования полимеризации, предэкспоненциальные множители и энергии активации процессов полимеризации и иницирования полимеризации.

Знание кинетических параметров позволяет не только оценить качество инициаторов, но и целенаправленно регулировать процессы полимеризации для их проведения в оптимальном режиме.

Исследование иницирующей активности инициаторов в процессе полимеризации метилметакрилата имеет ряд преимуществ перед аналогичным исследованием стирола. Метилметакрилат можно очистить перегонкой при атмосферном давлении, коэффициент контракции для метилметакрилата на 40–50% выше, чем у стирола, скорость полимеризации метилметакрилата

в аналогичных условиях в несколько раз выше, чем у стирола. Эти отличия позволяют упростить анализы и увеличить точность эксперимента.

Метилметакрилат ГОСТ 20370 – 74, очищен от ингибиторов полимеризации многократной промывкой 5%-ным раствором гидроксида натрия, дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушкой над безводным сульфатом магния и перегонкой при атмосферном давлении.

Промышленные инициаторы: гидропероксид изопропилбензола «гипериз» (I) (ТУ 38.402 – 62 – 121 – 90), трет-бутилпербензоат (II) (ТУ 6 – 05 – 1997 – 85), пероксид метилэтилкетона «МЭК» (III) (ТУ 6 – 05 – 2019 – 86), пероксид лаурилола (IV) (ТУ 6 – 05 – 1998 – 85), 2,2-азобис(изобутиронитрил) «ЧХЗ – 57» (V) (ТУ 6 – 09 – 3840 – 74), ди(3,5,5-триметилгексаноил)пероксид «Trigopox-36-CD-75» (VI), производства фирмы «Акзонобель», дополнительной очистке не подвергались.

Исследование кинетики полимеризации метилметакрилата в присутствии инициаторов (I–VI) проводили при 50–90°C в ультратермостате УТУ – 2/77 с использованием воды в качестве термостатирующей жидкости, колебания температуры не превышали  $\pm 0,01^\circ\text{C}$ . Измерения проводили в dilatометрах с объемом рабочей ячейки 3,5–5 мл, цена деления измерительных капилляров 0,001 мл, что обеспечивало минимальную регистрацию конверсии метилметакрилата 0,05–0,2%. Концентрация инициаторов составляла 0,01 моль/л (для инициатора III в пересчете на основное вещество). Поправка на термическую полимеризацию метилметакрилата без инициатора не вводилась, так как для производственных нужд необходимо знание общей скорости полимеризации системы. Калибровку объемов рабочих ячеек dilatометров проводили при помощи очищенной ртути [12]. Dilатометрические измерения проводили до конверсии метилметакрилата 5–10%.

Полимеризация виниловых мономеров в присутствии инициаторов радикальных процессов включает следующие три основные стадии.

I. Реакции инициирования цепи. Для инициаторов различных типов описываются следующими уравнениями:

Инициирование диалкильными пероксидами



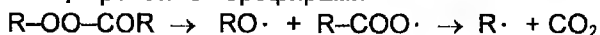
Инициирование гидропероксидами



Инициирование пероксидами ацилов



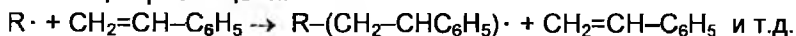
Инициирование перэффирами



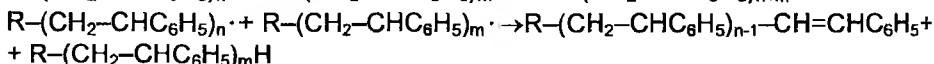
Инициирование азосоединениями



II. Реакции роста цепи:



III. Реакции обрыва цепи:



При квадратичном обрыве цепей кинетика полимеризации описывается следующим уравнением [12]:

$$\omega_n = K_n [\text{M}] [\text{I}]^{0,5}$$

$$K_n = K_p (K_t)^{0,5} / (K_o)^{0,5},$$

где  $\omega_n$  – скорость полимеризации (моль/л·с),

$K_n$  – константа скорости полимеризации (моль/л·с),

$[\text{M}]$  – концентрация мономера (моль/л),

[ I ] – концентрация инициатора (моль/л),

$K_p$  – константа скорости реакции роста цепи (л/моль · с),

$K_o$  – константа скорости реакции обрыва цепи (л/моль · с),

$K_u$  – константа скорости инициирования (с<sup>-1</sup>).

Значения отношения констант  $K_p / (K_o)^{0,5}$  вычисляли по формуле [13]:

$$K_p / (K_o)^{0,5} = 85 \exp(-4500/RT) (\text{л}^{0,5}/\text{моль}^{0,5} \cdot \text{с}^{0,5}).$$

Обработку результатов dilatометрических измерений проводили по формулам:

$$\omega_p = \Delta V [M] / V_o K t;$$

$$K = (\rho_p - \rho_m) / \rho_p,$$

где  $\Delta V$  – изменение объема системы (мл),  $V_o$  – начальный объем мономера (мл),  $[M]$  – концентрация мономера (моль/л),  $t$  – время (с),  $K$  – коэффициент контракции,  $\rho_m$  – плотность мономера (г/мл),  $\rho_p$  – плотность полимера (г/мл). Значения коэффициентов контракций взяты из работы [2].

Кинетические кривые полимеризации метилметакрилата в присутствии исследованных инициаторов описываются линейной зависимостью. Их обработку проводили по методике, описанной в работе [6].

Кинетические параметры полимеризации метилметакрилата, инициированной соединениями I–VI сведены в таблицу. Значения  $K_{ин}$  приведены без учета поправок на термическую полимеризацию метилметакрилата без инициаторов.

Таблица

### Кинетические параметры полимеризации метилметакрилата

Инициатор	$t$ , °C	$K_p \cdot 10^4$ , моль/л·с	$A_p$ , моль/л·с	$E_p$ , кДж/моль	$K_{ин} \cdot 10^8$ , с <sup>-1</sup>	$A_{ин}$ , с <sup>-1</sup>	$E_{ин}$ , кДж/моль
I	70	0,83	$3,7 \cdot 10^4$	56,8	0,46	$2,1 \cdot 10^5$	76,6
	90	2,50			2,00		
II	70	0,86	$2,76 \cdot 10^9$	$88,74 \pm 0,15$	0,49	$1,07 \cdot 10^{15}$	$140,16 \pm 0,83$
	80	2,06			2,02		
	90	4,75			7,37		
III	60	1,20	$3,08 \cdot 10^5$	$66,40 \pm 0,83$	1,39	$3,75 \cdot 10^9$	$98,44 \pm 1,50$
	70	2,37			3,77		
	80	4,68			10,41		
IV	50	1,40	$1,03 \cdot 10^9$	$79,56 \pm 1,58$	2,80	$3,61 \cdot 10^{14}$	$129,34 \pm 2,83$
	60	3,55			12,10		
	70	7,86			41,50		
V	50	1,39	$2,58 \cdot 10^9$	$82,08 \pm 0,18$	2,76	$2,33 \cdot 10^{15}$	$129,46 \pm 0,07$
	60	3,49			11,73		
	70	8,25			45,71		
VI	50	1,85	$7,74 \cdot 10^8$	$78,07 \pm 0,12$	4,90	$2,06 \cdot 10^{14}$	$121,40 \pm 0,04$
	60	4,45			19,01		
	70	10,08			68,26		

Сравнивая значения  $\omega_p$ ,  $K_p$ ,  $K_{ин}$  инициаторов, произведенных различными фирмами, можно объективно оценить их качество. Наиболее важной характеристикой качества инициаторов является константа скорости инициирования полимеризации.

По уравнению Аррениуса  $K = A \exp(-E/RT)$  можно рассчитать значения констант  $K_p$  и  $K_{ин}$  для любых температур и прогнозировать поведение инициаторов в конкретных условиях производственных процессов.

Как видно из данных таблицы, dilatометрический метод контроля качества инициаторов полимеризации метилметакрилата характеризуется высокой точностью. Относительная погрешность при определении энергии активации

составляет 0,033–0,6% для соединений II, V, VI и 1,5–2,2% для соединений III–IV. Обычно при проведении кинетических измерений ошибка определения энергии активации составляет  $\pm 10\%$ . Иницирующая активность соединений I–VI в процессе полимеризации метилметакрилата хорошо коррелирует с их иницирующей активностью в стироле [5]. Кинетические параметры, характеризующие иницирующую активность соединений I–VI, близки к кинетическим параметрам их термического распада [11]. Для полимеризации в стироле корреляция с термолабильностью несколько хуже. Обращает внимание низкое значение энергии активации иницирования для соединения I.

По возрастанию иницирующей активности соединения I–VI располагаются в ряд: гидропероксид изопропилбензола < трет-бутил-пербензоат < пероксид метилэтилкетона < пероксид лауроила  $\approx$  ЧХЗ-57 < Trigonox-36-CD-75.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Химическая энциклопедия*. – Т. 2 / Ред. кол.: И.Л. Кнунянц (гл. ред.) – М., 1988.
2. *Schulz G.V., Harborth G.* Über eine dilatometrische Methode von Polymetrisationsvorgängen // *Angew. Chem.*, 1947, В. 59. – S. 90–93.
3. *Степин С.Г., Степина О.С., Дикусар Е.А., Широкий В.Л.* Полимеризация стирола, иницированная ферроценсодержащими ацетиленовыми пероксидами // *ЖПХ*, 2000, т. 73. Вып. 9. – С. 1519–1522.
4. *Stepin S.G., Stepina O.S., Dikusar Y.A., Shiroky V.L.* Polymerization of styrene initiated by Acetylene Peroxides Containing Ferrocene. World Polymer Congress. IUPAC MACRO 2000. 38<sup>th</sup> Macromolekular IUPAC symposium. – Warszawa, 2000. – V. 1. – P. 259.
5. *Степин С.Г., Степина Е.Л., Борисевич И.С., Обуховская И.Н.* Исследование активности промышленных инициаторов в процессе полимеризации стирола // *Вестник ВДУ*, 2003, № 4 (30). – С. 146–151.
6. *Степин С.Г., Степина Е.Л., Дикусар Е.А.* Исследование иницирующей активности ускорителей отверждения ненасыщенных полиэфирных смол // *Вестник ВДУ*, 2001, № 1 (19). – С. 79–83.
7. *Степин С.Г., Степина Е.Л.* Дилатометрический метод оценки качества органических соединений // *Новости. Стандартизация и сертификация*, 2001, № 6. – С. 74–75.
8. *Степин С.Г., Опарин Д.А., Степина О.С.* Исследование антирадикальной и антиокислительной активности некоторых азот- и серосодержащих гетероциклов. 1-ая Всероссийская конференция по химии гетероциклов памяти А.Н. Коста. Тезисы докладов. – Суздаль, 2000. – С. 361.
9. *Степин С.Г., Степина О.С., Родионова Р.А.* Исследование витаминов-антиоксидантов дилатометрическим методом // *Вестник фармации*, 2003, № 4. – С. 40–44.
10. *Степин С.Г., Степина Е.Л., Коршиков Ф.П.* Оценка погрешностей дилатометрического метода исследования инициаторов и мономеров // *Ученые записки ВГУ*, 2003, т. 2. – С. 161–170.
11. *Initiators For High Polymers*. – Akzo Nobel. (Проспект фирмы Akzo Nobel). – 24 с.
12. *Браун Д., Шердрон Г., Керн В.* Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров. – М., 1976. – 256 с.
13. *Оудиан Дж.* Основы химии полимеров. – М., 1974. – 614 с.

## S U M M A R Y

*The article deals with studying the initiating activity of industrial initiators in the processes of methylmethacrylate polymerization by means of dilatometric method.*

*Поступила в редакцию 22.06.2005*