

Polymerizácia metylmetakrylátu iniciovaná 1,1-difenyl-1-propylovým radikálom

E. BORSIG, M. LAZÁR, M. ČAPLA

✓ *Laboratórium polymérov Slovenskej akadémie vied,
Bratislava*

Študovala sa kinetika polymerizácie iniciovaná 1,1-difenyl-1-propylovým radikálom. Stanovil sa pomer rýchlostných konštánt primárnych radikálov v terminačnej a rastovej reakcii k'_3/k'_2 pri 60 °C, ktorý je 1,5 · 10⁸, ďalej celková aktivačná energia polymerizácie $E = 18\,200 \pm 1600$ cal/mol. Zistilo sa, že pri polymerizácii za týchto podmienok je potlačený gélový efekt.

Rozšírenie poznatkov o reaktivite rozličných typov radikálov pri ich reakciách s molekulami, ale aj s radikálmi v reagujúcom systéme prispieva k všestrannejšiemu pochopeniu reťazových radikálových reakcií. V rámci tohto širšieho programu sme uskutočnili štúdium polymerizácie metylmetakrylátu iniciovanej 1,1-difenyl-1-propylovým radikálom.

Z analogických radikálov sa dosiaľ študoval vplyv trifenylnetylového a 1,1-difenyl-1-etylového radikálu na priebeh polymerizácie niektorých vinylových monomérov. Pritom sa zistilo [1], že trifenylnetylový radikál inhibuje polymerizáciu styrénu, avšak v menšej miere, než by to zodpovedalo stechiometrii inhibičnej reakcie. Autori z toho vyvodzujú, že tento radikál sa môže zúčastňovať aj iniciačného stupňa polymerizácie. Polymerizáciu za prítomnosti trifenylnetylového radikálu uskutočnilo ešte niekoľko ďalších autorov [2, 3], avšak za ich experimentálnych podmienok vznikal v systéme aj fenylový radikál, čo dosť zneprehľadňuje dosiahnuté výsledky. V týchto prácach sa totiž ako iniciátor polymerizácie používal i fenylazotrifenylmetán, ktorý pri termickom rozklade uvoľňuje dusík a uvažované dva typy radikálov.

V prípade štruktúrne najpodobnejšieho radikálu použila sa polymerizácia akrylonitrilu, metylmetakrylátu a styrénu viac-menej len z hľadiska dôkazu existencie 1,1-difenyl-1-etylového radikálu pri termickom rozklade 2,2,3,3-tetrafenylbutánu [4].

Z doterajších poznatkov o 1,1-difenyl-1-propylovom radikále možno uviesť, že takýto radikál vzniká pri rozklade 3,3,4,4-tetrafenylhexánu v organických rozpúšťadlách. Rozklad prebieha už pri pomerne nízkych teplotách ($k = 9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ v brómbenzéne pri 30 °C) [5].

Experimentálna časť

Príprava 3,3,4,4-tetrafenylhexánu

3,3,4,4-Tetrafenylhexán sme pripravovali niekoľkostupňovou syntézou z dimetylu esteru kyseliny propiónovej. Pôsobením fenyllítia na dimetyléster kyseliny propiónovej vzniká alkoholát, ktorý po hydrolyze dáva 1,1-difenyl-1-propanol [6]. Po pridaní roztoku

chlorovodíka v absolútnom metanole do 1,1-difenyl-1-propanolu sa vylúči kryštalický 1,1-difenyl-1-metoxypropán [6]. Pôsobením zliatiny draslíka a sodíka na éterický roztok metoxyderivátu v zatavenej Schlenkovej trubici pod dusíkovou atmosférou vznikne 1,1-difenyl-1-káliumpropán, z ktorého odštiepením draslíka pomocou 1,1,2,2-tetra-metyl-1,2-dibrómetánu a dimerizáciou vzniknutých radikálov sa dostane 3,3,4,4-tetra-fenylhexán [6, 7].

Pripravený 3,3,4,4-tetrafenylhexán sme prechovávali pod dusíkovou atmosférou pri teplote -78°C .

Jodometrické stanovenie 3,3,4,4-tetrafenylhexánu

Vychádzajúc z analógie jodometrického stanovenia [8] trifenylmetylového radikálu, vypracovali sme nasledujúci postup na stanovenie 1,1-difenyl-1-propylového radikálu: Do 200 ml banky sa nadávkuje 10 ml 0,05 N chloroformového roztoku jódu s 5 % chinolínu a v otvorenej ampulke sa pridá návažok (ca 50 mg) 3,3,4,4-tetrafenylhexánu. Roztoky, ako aj reakčná banka musia byť sústavne pod dusíkovou atmosférou. Po 20 minútach sa pridá 15 ml 0,05 N tiosíranu, ktorý sa 0,05 N vodným roztokom jódu stitruje na škrobový maz.

Treba poznamenať, že priama titrácia jódom nevedie k prijateľným výsledkom s ohľadom na radikálovú disociáciu 1-jód-1,1-difenylpropánu. Na zamedzenie disociácie je nevyhnutné pridať také látky (napríklad chinolín), ktoré majú schopnosť tvoriť s alkylhalogenidmi kvartérne soli. Kvôli ľahšiemu zisteniu nezreagovaného jódu v chloroformovom roztoku sa najprv pridal nadbytok vodného roztoku tiosíranu, čím po dôkladnom pretrepaní ostala titrovaná látka tiosíranu prakticky len v jednej, a to vo vodnej fáze.

Čistenie metylmetakrylátu

Komerčný monomér sa zbavil stabilizátorov pretrepaním s vodným roztokom hydroxidu sodného a s koncentrovanou kyselinou sírovou. Po vysušení chloridom vápenatým sa monomér vákuove predestiloval. Pred vlastným použitím sa monomér nechal napolymerizovať do 5 až 10 % konverzie s malým množstvom benzoylperoxidu, načo sa vydestilovalo množstvo monoméru potrebné na polymerizačné pokusy. Posledný stupeň čistenia sa robil v dusíkovej atmosfére.

Polymerizačné pokusy

Polymerizácie sa robili v skúmavkách s bočným väčkom, do ktorého sa navažoval iniciátor a monomér sa dávkoval do hlavného priestoru skúmaviek (2 ml). Každá skúmavka sa potom napojila sriedavo (10 ráz) na vákuum a na dusík a zatavila sa pod dusíkom. Po zatavení sa miešal iniciátor s monomérom a skúmavky sa vložili do termostátovaného ($\pm 0,1^{\circ}\text{C}$) kúpeľa. V prípade pokusov s nízkym obsahom iniciátora sa jeho roztoky v monomére pripravovali v upravenej malej automatickej byrete. Takýto postup vylučoval nepresnosti v navažovaní a súčasne dovoľoval prípravu roztoku, ako aj jeho dávkovanie v dusíkovej atmosfére. Po zvolenom časovom intervale sme polymerizujúce vzorky zriedili benzénom a vyzrážali metanolom. Z váhy vysušeného polymetylmetakrylátu sa určovala závislosť konverzie od času. Termická polymerizácia za daných podmienok prakticky neprebíhala, preto sa rýchlosti iniciovanej polymerizácie počítali priamo zo získaných konverzných kriviek.

Výsledky a diskusia

Prvé pokusy polymerizácie s 3,3,4,4-tetrafenylhexánom sme uskutočnili vzhľadom na údaj rýchlosti jeho rozkladu [5] pri nižších teplotách (obr. 1). Z podstatne nižšej rýchlosti polymerizácie, než by sa dala očakávať z rýchlosti produkcie voľných radikálov, ako aj zo skutočnosti, že rýchlosť polymerizácie sa nemení po predpokladanom prakticky úplnom rozklade 3,3,4,4-tetrafenylhexánu, možno vyvodíť, že rozklad iniciátora prebieha v monomére značne pomalšie než za jeho neprítomnosti. Možno povedať, že rýchlosť rozkladu 3,3,4,4-tetrafenylhexánu v toluéne je aj podľa našich meraní približne rovnaká, ako určili K. Ziegler a spolupracovníci [5] pre brómbenzén. Rozdiel v rýchlosti rozkladu treba potom pripísať indukovanému rozkladu 3,3,4,4-tetrafenylhexánu 1,1-difenypropylovými radikálmi, zatiaľ čo v prítomnosti monoméru je táto reťazová reakcia inhibovaná.

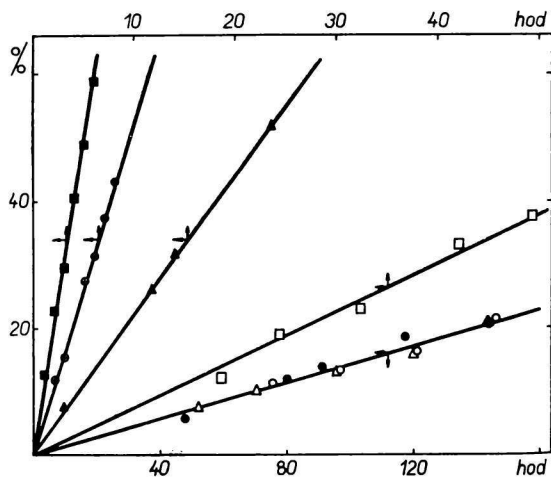
Podobný jav sa pozoroval, aj keď v menšej miere, v prípade rozkladu benzoylperoxidu za prítomnosti, resp. neprítomnosti styrénu [9] (str. 42).

Menej prekvapivým, predsa však povšimnutia hodným poznatkom je zistenie (obr. 1 a 2) veľmi malého vplyvu koncentrácie iniciátora na rýchlosť polymerizácie. Tento výsledok je prijateľne vysvetliteľný malou reaktivitou 1,1-difenypropylových radikálov v iniciačnom stupni, v dôsledku čoho sa v polymerizujúcom systéme vytvorí relatívne vysoká stacionárna koncentrácia týchto primárnych radikálov, čo zasa má ďalej za následok zvýšenie podielu reakcie primárnych radikálov v terminačných reakciách. V súhlase s touto predstavou je aj zistenie, že so zvyšovaním teploty sa zvyšuje vplyv meniacej sa koncentrácie iniciátora na rýchlosť polymerizácie. Tento výsledok zodpovedá dobre známej skutočnosti, spočívajúcej v rozdieloch aktivačnej energie uvažo-

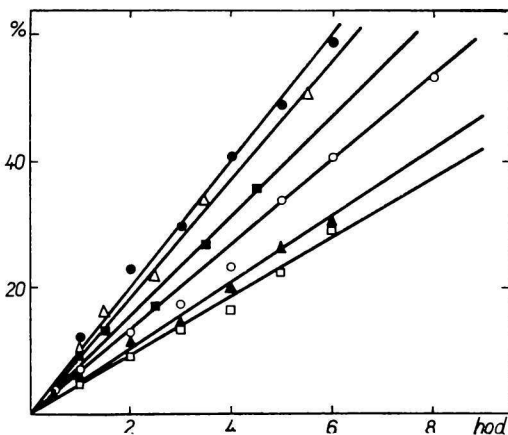
Obr. 1. Priebeh polymerizácie metylmetakrylátu pri 0,8 % koncentrácii 3,3,4,4-tetrafenylhexánu v závislosti od času pri rôznych teplotách.

■ 60 °C; ⊙ 50 °C; ▲ 40 °C;
□ 30 °C; ○ 15 °C.

Ďalšie body pri 15 °C znázorňujú vplyv inej koncentrácie uvedeného iniciátora na konverziu. Body Δ udávajú koncentráciu 0,4 % a body ● 2 % uvedeného iniciátora pri 15 °C.

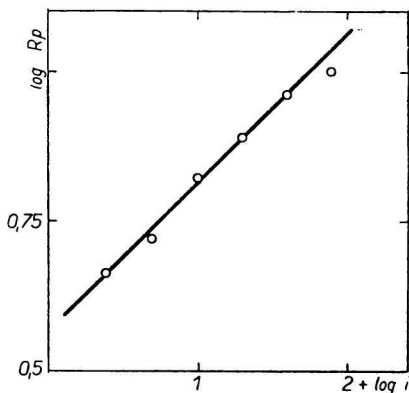


vaných reakcií. Zatiaľ čo aktivačná energia vzájomnej reakcie radikálov bude pod 3000 cal/mol, aktivačná energia adičnej reakcie 1,1-difenyl-1-propylového radikálu na metylmetakrylát bude niekoľkonásobne vyššia.



Obr. 2. Závislosť percenta konverzie metylmetakrylátu od času pri rôznych koncentráciách iniciátora 3,3,4,4-tetrafenylhexánu pri teplote 60 °C.

● 0,8 %; △ 0,4 %; ■ 0,2 %; ○ 0,1 %;
▲ 0,05 %; □ 0,025 %.



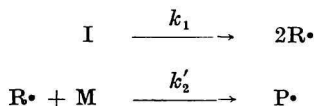
Obr. 3. Logaritmickej závislosti rýchlosti polymerizácie R_p od koncentrácie iniciátora pri 60 °C.

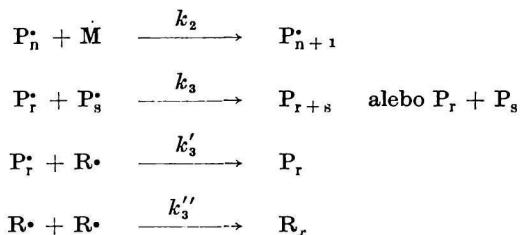
Pri 60 °C exponent závislosti polymerizačnej rýchlosti od koncentrácie iniciátora

$$R_p = k(i)^n \tag{1}$$

má hodnotu $n = 0,25$ (obr. 3). Aj keď tento údaj má len obmedzenú platnosť s ohľadom na približný charakter rovnice (1), dokresľuje úlohu primárnych radikálov v terminačnej reakcii za daných experimentálnych podmienok (teplota, rozmedzie koncentrácie iniciátora).

Presnejším kvantitatívnym vyjadrením úlohy primárnych radikálov v terminačnom stupni je porovnanie pomeru rýchlostných konštánt reakcie primárnych radikálov s makroradikálmi (k'_2) a s monomérom (k_2), resp. reakcie makroradikálov navzájom (k_3) a rastovej reakcie (k_2). Kinetické rovnice pre uvažovaný prípad účasti primárnych radikálov na terminačnej reakcii odvodili C. H. Bamford, A. D. Jenkins a R. Johnston [10], ktorí vychádzali z reakčnej schémy:





Pre terminačné konštanty predpokladajú vzťahy

$$k_3' = \sigma k_3,$$

$$k_3'' = \sigma^2 k_3.$$

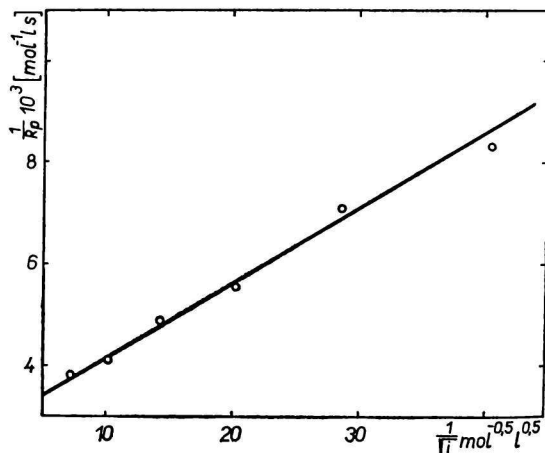
Použitím predstavy stacionárneho stavu pre jednotlivé typy radikálov dostali pre rýchlosť polymerizácie (R_p) rovnicu

$$R_p = \frac{k_2 k_2' (2k_1)^{0.5} (i)^{0.5} (M)^2}{k_3' (2k_1)^{0.5} (i)^{0.5} + (k_2' k_3)^{0.5} (M)}. \quad (2)$$

Pre výpočet uvažovaného pomeru rýchlostných konštánt sa používa rovnica (2) v upravenom tvare:

$$\frac{1}{R_p} = \frac{k_3'}{k_2' k_2 (M)^2} + \frac{k_3^{0.5}}{k_2 (2k_1)^{0.5} (M) (i)^{0.5}}. \quad (3)$$

Nanesením závislosti R_p^{-1} oproti $(i)^{-0.5}$ sme získali (obr. 4) hodnoty potrebné na výpočet hľadaného pomeru rýchlostných konštánt k_3'/k_2' . Viac rás merané konštanty k_3 a k_2 sme vypočítali z korigovaných vzťahov pre tieto veličiny [9] (str. 113). Hodnota pomeru rýchlostných konštánt pre reakcie primárnych radikálov (k_3'/k_2') pri 60 °C je $1,5 \cdot 10^8$, zatiaľ čo pre analogický pomer konštánt (k_3/k_2) pre reakcie makroradikálov je $4,8 \cdot 10^4$. Ako vidieť, rozdiel v reaktivite



Obr. 4. Závislosť recipročnej hodnoty rýchlosti polymerizácie od recipročnej hodnoty druhej odmocniny koncentrácie iniciátora pri 60 °C.

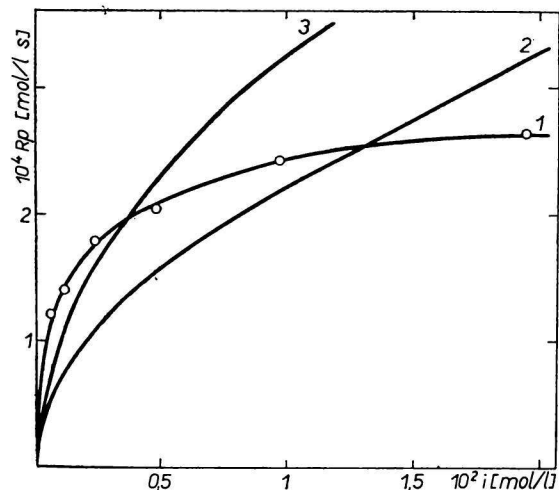
porovnávaných radikálov je výrazný, avšak z týchto meraní nevieme presnejšie určiť, do akej miery sa pomer konštánt zmenil vzrastom jednej (k_3') a poklesom druhej konštanty (k_2').

Ďalší kinetický údaj, ktorý si môžeme určiť zo vzťahu (3) (obr. 4), je hodnota rýchlostnej konštanty vzniku primárnych radikálov (k_1). Je zaujímavé, že jej hodnota $2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ je podstatne nižšia než zodpovedajúca hodnota zistená pri štúdiu rozkladu 3,3,4,4-tetrafenylhexánu [5]. O tejto otázke sa však už kvalitatívne diskutovalo skôr. V tejto súvislosti je účelnejšie porovnať iniciačnú schopnosť 3,3,4,4-tetrafenylhexánu s benzoylperoxidom a azobisisobutyronitrilom (obr. 5), ktorých rýchlostné konštanty rozkladu pre zodpovedajúcu teplotu sú dosť blízke ($0,27 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $0,85 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$).

Napokon rozoberme vplyv teploty na rýchlosť polymerizačnej reakcie pri rovnakých koncentráciách 3,3,4,4-tetrafenylhexánu. Určená celková aktivačná energia (obr. 6) $18\,200 \pm 1600 \text{ cal/mol}$ má prakticky totožnú hodnotu ako v prípade polymerizácie iniciovanej benzoylperoxidom [9] (str. 110). Aj keď je síce pravda, že aktivačná energia rozkladu oboch použitých iniciátorov je približne rovnaká [5, 9], možno očakávať rozdielne celkové aktivačné energie s ohľadom na odlišnú reaktivitu primárnych radikálov. Zatiaľ čo v prípade polymerizácie iniciovanej benzoylperoxidom sa príslušné aktivačné energie čiastkových reakcií podieľajú na celkovej aktivačnej energii v zmysle známeho vzťahu:

$$E = E_2 + 0,5(E_1 - E_3), \quad (4)$$

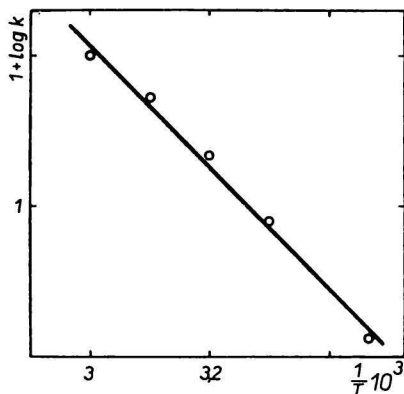
v prípade málo reaktívnych primárnych radikálov výraz pre celkovú aktivačnú energiu má už komplikovanejší tvar. Ak vychádzame z rovnice pre rýchlosť polymerizácie (2), potom



Obr. 5. Porovnanie rýchlosti polymerizácie metylmetakrylátu pri teplote 60 °C za použitia rozličných iniciátorov pri ich rôznych koncentráciách.
1. 3,3,4,4-tetrafenylhexán; 2. benzoylperoxid; 3. azobisisobutyronitril.

$$E \doteq E_2 + (1 - \beta)E_2' + 0,5(1 - \alpha)E_1 - \alpha E_3' - 0,5 \beta E_3, \quad (5)$$

kde okrem symbolov aktivačných energií pre čiastkové reakčné stupne v zmysle naznačenej reakčnej schémy vystupujú koeficienty α a β , pre ktoré platí podmienka $\alpha + \beta = 1$. Tieto koeficienty vyjadrujú podiel prvého (α), resp. druhého člena z celkovej hodnoty menovateľa rovnice rýchlosti polymerizácie (2).



Obr. 6. Závislosť logaritmu rýchlosti polymerizácie od recipročnej hodnoty absolútnej teploty pre koncentráciu iniciátora 0,8 %.

Dosadením príslušných hodnôt aktivačných energií ($E_2 = 4500$ cal/mol; $E_3' \doteq E_3 = 500$ cal/mol [9] a $E_1 = 28\,000$ cal/mol [5]) a s prihliadnutím na exponent závislosti $n \doteq 0,25$ ($\alpha \doteq \beta$) dostaneme $E_2' = 14\,000 - 17\,000$ cal/mol, čo je už pomerne vysoká hodnota pre adičný typ radikálovej reakcie.

Ak vychádzame zo zmeraných pomerov rýchlostných konštánt terminácie a adičnej reakcie, zisťujeme, že adičná reakcia s primárnym radikálom je asi o 4 poriadky nižšia než s rastovým radikálom za predpokladu porovnateľných terminačných konštánt. Podobný výsledok dostaneme aj z rozdielu aktivačnej energie reakcie primárneho radikálu s monomérom a rastovej reakcie. Totiž v prípade porovnateľného frekvenčného faktora rozdiel asi 10 000 cal/mol v aktivačnej energii zodpovedá rozdielu približne 6 poriadkov v rýchlostných konštántach. Zhoda sa zdá prijateľnou.

Z doterajších výsledkov štúdia vplyvu 3,3,4,4-tetrafenylhexánu na polymerizáciu metylmetakrylátu možno ešte upozorniť na potlačenie gélového efektu, ktorý býva výrazný práve pri metylmetakryláte. Diskusia v súvisi s týmto javom bola by však dosť rozsiahla a okrem toho na preukazné vyjasnenie tejto otázky sú potrebné ešte niektoré ďalšie experimentálne výsledky.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ИНИЦИИРОВАННАЯ
1,1-ДИФЕНИЛ-1-ПРОПИЛОВЫМ РАДИКАЛОМ

Э. Борсиг, М. Лазар, М. Чапла

Лаборатория полимеров Словацкой академии наук,
Братислава

Изучалась кинетика полимеризации метилметакрилата, инициированная 1,1-дифенил-1-пропиловым радикалом. Нашли, что скорость полимеризации при 60° в интервале концентраций инициатора 0,025—0,8 % пропорциональна 0,25 степени концентрации инициатора, что говорит о большом значении 1,1-дифенил-1-пропилового радикала и в реакциях обрыва цепи.

Для первичных радикалов рассчиталось соотношение констант скорости k_3'/k_2' при 60°, равное $1,5 \cdot 10^8$, которое почти на четыре порядка больше, чем соответствующее соотношение констант для макрорадикалов, равное $4,8 \cdot 10^4$. Общая энергия активации полимеризации метилметакрилата, инициированная 1,1-дифенилпропиловым радикалом, равна 18 200 кал/моль. Интересно отметить, что во время полимеризации не происходит заметного изменения скорости полимеризации.

*Preložila T. Dillingeroová*ÜBER DIE DURCH 1,1-DIPHENYL-1-PROPYL-RADIKAL GESTARTETE
POLYMERISATION DES METHYLMETHACRYLATS

E. Borsig, M. Lazár, M. Čapla

Laboratorium für Polymere der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Bratislava

Die Kinetik der durch das 1,1-Diphenyl-1-propyl-Radikal gestarteten Polymerisation des Methylmethacrylats wurde untersucht. Es wurde festgestellt, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit bei 60 °C und im Konzentrationsintervall des Initiators von 0,025 bis 0,8 % der 0,25-Potenz der Initiatorkonzentration proportional ist, was auf eine bedeutende Rolle des 1,1-Diphenyl-1-propyl-Radikals auch in den Abbruchreaktionen hindeutet.

Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_3'/k_2' bei 60 °C wurde für primäre Radikale ermittelt, und es ist mit dem Wert $1,5 \cdot 10^8$ um fast vier Ordnungen größer als das entsprechende Verhältnis $k_3/k_2 = 4,8 \cdot 10^4$ bei Makroradikalen. Die gesamte Aktivierungsenergie der durch das 1,1-Diphenyl-1-propyl-Radikal gestarteten Polymerisation des Methylmethacrylats beträgt 18 200 cal/mol. Es ist bemerkenswert, daß im Verlauf der Polymerisation keine markante Änderung der Polymerisationsgeschwindigkeit beobachtet wurde.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Mayo F. R., Gregg R. A., *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 1284 (1948).
2. Misra G. S., Hafeez A., Sharma K. S., *Makromol. Chem.* **51**, 123 (1962).
3. Schulz G. V., *Naturwiss.* **27**, 659 (1939).

4. Ziegler K., Deparade W., Kühlhorn H., *Ann. Chem.* **567**, 151 (1950).
5. Ziegler K., Seib A., Knoevenagel K., *Ann. Chem.* **551**, 150 (1942).
6. Ziegler K., Schnell B., *Ann. Chem.* **437**, 246 (1924).
7. Thiele H., *Ber.* **27**, 455 (1894).
8. Ziegler K., *Ann. Chem.* **551**, 127 (1942).
9. Bagdasarjan C. S., *Teorija radikalnoj polimerizacii*. IzdateIstvo Akademii nauk SSSR, Moskva 1959.
10. Bamford C. H., Jenkins A. D., Johnston R., *Trans. Faraday Soc.* **55**, 1451 (1959).

Do redakcie došlo 8. 12. 1965

Adresa autorov:

Inž. Eberhard Borsig, inž. Milan Lazár, CSc., prom. chem. Milan Čapla, Laboratórium polymérov SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.