

PRENOSOVÉ REAKCIE POLYMETYLMETAKRYLÁTOVÉHO RADIKÁLU S NIEKTORÝMI ROZPÚŠŤADLAMI

M. LAZÁR, J. PAVLINEC

Ústav dreva, celulózy a chemických vlákien Slovenskej akadémie vied v Bratislave

V poslednom čase sa pri radikálových polymerizáciách značne rozšírilo aj štúdium vedľajších reakcií, ktoré konkurujú adícii monoméru na makroradikál. Môžu byť spôsobované všetkými látkami prítomnými v polymerizujúcom systéme. Tieto prenosové reakcie, ktoré predčasne ukončujú rast makroradikálu, sú kvantitatívne charakterizované prenosovými konštantami. Znalosť týchto konštant umožňuje predpovedať dosiahnuteľný priemerný polymerizačný stupeň \bar{P} za rôznych reakčných podmienok, prispieva k objasneniu pevnosti chemických väzieb prenášača a mechanizmu prenosových reakcií.

V našej práci sme skúmali prenosové konštanty reakcie polymetylmetakrylátového radikálu s rozpúšťadlami *n*-heptánom, izooktánom (2,2,4-trimetyl-pentánom) a s esterami kyseliny octovej.

Stanovenie prenosovej konštanty je založené na určení zmien priemerného polymerizačného stupňa \bar{P} pri meniackej sa koncentrácii prenášača. Vzťah vyjadrujúci túto závislosť pre polymerizačný systém monomér *M*, rozpúšťadlo *S* a iniciátor *I* udáva známa rovnica

$$\frac{1}{\bar{P}} = C_M + C_s \frac{S}{M} + C_i \frac{I}{M} + \delta^2 \frac{R}{M^2} \quad (1)$$

Súčet $C_M + C_i \frac{I}{M} + \delta^2 \frac{R}{M^2}$ budeme označovať symbolom *X*. Veličiny C_M , C_s , C_i sú prenosové konštanty s príslušným prenášačom a predstavujú pomer rýchlostných konštant prenosovej reakcie k rýchlostnej konštante rastu. δ^2 udáva pomer rýchlostnej konštanty terminácie ku štvorcu rýchlostnej konštanty rastu a *R* vyjadruje polymerizačnú rýchlosť. Hodnotu $C_M = 0,6 \cdot 10^{-5}$ [1] a $\delta^2 = 141,5$ [2] sme prevzali z literatúry.

Experimentálna časť

Použité látky

Metylmetakrylát sme zbavili stabilizátora postupným pretrepávaním s 10 % roztokmi NaOH, H₂SO₄, K₂CO₃, destilovanou vodou a po odvodnení chloridom vápenatým sme ho predestilovali za zníženého tlaku atmosferického dusíka. Tesne pred použitím po napolymerizovaní do ca 10 % konverzie sme vydestilovali potrebné množstvo monoméru opäť za zníženého tlaku dusíka. Takto vyčistený metyilmetakrylát dával zhodnú rýchlosť blokovej polymerizácie, ako uvádza literatúra [3].

Rozpúšťadlá sme rektifikovali a ich fyzikálne konštanty odpovedali tabelárnym hodnotám.

Benzoylperoxyd sme pred použitím prekryštalovali z chloroformu.

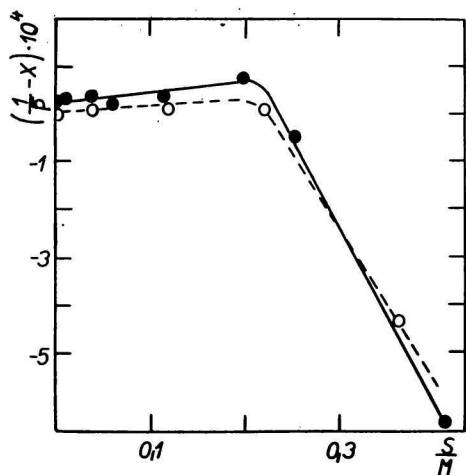
Pracovný postup

Polymerizáciu sme uskutočňovali v zatavených sklenených ampulkách o obsahu asi 8 ml v dusíkovej atmosfére pri 50 °C. Polymerizáciu sme viedli maximálne do 7,5 % konverzie. Len pri polymerizácii v *n*-heptáne a izooktáne a pri koncentráciách monoméru menších než 7,5 mólu/l konverzia presahovala 10 %. Polymér sme izolovali tak, že obsah ampuliek zriedený chloroformom sme za silného miešania zrážali nadbytkom metanolu. Získali sme jemný vločkovitý polymér, ktorý sme vákuovaním vysušili do konštantnej váhy.

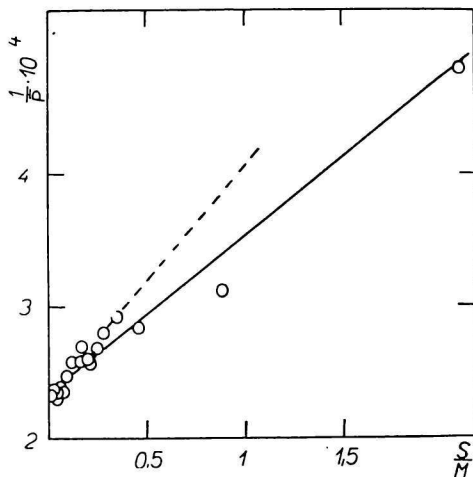
Priemerný polymerizačný stupeň sme vyčísľili zo vzťahu $\log \bar{P} = 4,24 + 1,257 \cdot \log [\eta]$ [3], ktorý platí pre nefraciovany polymér rozpustený v chloroforme. Limitné viskozitné číslo $[\eta]$ v jednotkách $l \cdot g^{-1}$ sme určili meraním viskozity roztokov polyméru pri 25 °C v Ubbelohdeho viskozimetri s prietokovým časom čistého rozpúšťadla 304,8 sek.

Výsledky a diskusia

Stanovenie prenosových konštánt metylmetakrylátu s uhľovodíkmi je spojené s ťažkosťami, ktoré vyplývajú z obmedzenej rozpustnosti polyméru v nepolárnych rozpúšťadlách. Ak sledujeme zmenu korigovanej reciprokej hodnoty priemerného polymerizačného stupňa $\frac{1}{\bar{P}} - X$ v závislosti od pomeru rozpúšťadla k monoméru $\frac{S}{M}$ (obr. 1), zistíme, že pre $\frac{S}{M}$ väčšie než 0,2 porušuje sa normálny priebeh uvedenej funkcie. V dôsledku tejto anomálie možno sta-



Obr. 1. Zmena \bar{P} polymetylmakrylátu v závislosti od zmeny koncentrácie monoméru M pri polymerizácii v *n*-heptáne ● a izooktáne ○ pri 50 °C a koncentracii iniciátora $2,06 \cdot 10^{-2}$ mólu/l.



Obr. 2. Závislosť reciprokej hodnoty polymerizačného stupňa polymetylmakrylátu od $\frac{S}{M}$ pri polymerizácii v *n*-butylacetáte pri 50 °C a konštantnom $\frac{I}{M} = 2,17 \cdot 10^{-3}$ mólu/mól.

novit prenosovú konštantu C_s so skúmanými uhľovodíkmi len z počiatočného priebehu uvedenej závislosti, keď je smernica kladná. Takto sme pre polymerizáciu metylmetakrylátu v *n*-heptáne a izooktáne určili hodnoty C_s $1,8 \cdot 10^{-4}$ a $1,2 \cdot 10^{-4}$.

Zmena počiatočného priebehu uvedenej závislosti je sprevádzaná vizuálne pozorovateľným zrážaním polyméru a súčasne značným vzrastaním polymerizačnej rýchlosti asi na štvornásobok rýchlosti blokovej polymerizácie metylmetakrylátu za rovnakých podmienok, zatiaľ čo pri ostatných polymerizáciách metylmetakrylátu v iných použitých rozpúšťadlách pre rovnaké koncentrácie monoméru a rovnaké reakčné podmienky polymerizačná rýchlosť je približne rovnaká. Poriadok reakcie vzhľadom na monomér mal hodnotu 1,2.

Zvýšenie \bar{P} a R so zvyšovaním koncentrácie rozpúšťadla je podmienené znížením rýchlostnej konštanty terminácie k_t . Vplyv rozpúšťadla na zmenu k_t sa môže uplatňovať aj pri menších koncentráciách prenášača, hoci nepozorujeme vizuálne zrážanie polyméru, a môže ovplyvniť i stanovenie C_s s inými rozpúšťadlami než s uhľovodíkmi [4].

Na obr. 2 uvádzame závislosť $\frac{1}{\bar{P}}$ od $\frac{S}{M}$ pre polymerizáciu metylmetakrylátu v *n*-butylacetáte. Experimentálne zistené hodnoty $\frac{1}{\bar{P}}$ pre vyššie pomery $\frac{S}{M}$ sú nižšie od tých, ktoré vyžaduje funkcia $\frac{1}{\bar{P}} - X = C_s \cdot \frac{S}{M}$ platiaca pre nízke $\frac{S}{M}$. Tento efekt sme pozorovali viac-menej pri všetkých použitých rozpúšťadlách a pomeroch $\frac{S}{M}$ blížiacich sa k 1.

Pre spracovanie výsledkov experimentálnych meraní \bar{P} polymetylmakrylátu polymerizovaného v acetátoch sme na stanovenie prenosových konštant zvolili štatistickú metódu najmenších štvorcov. Hodnotu $C_i = 2,13 \cdot 10^{-2}$ potrebnú na výpočet korigovanej hodnoty $\frac{1}{\bar{P}} - X$ v zmysle rovnice (1) sme stanovili z výsledkov blokovej polymerizácie metylmetakrylátu s benzoylperoxydom.

Hodnoty $\frac{1}{\bar{P}}$ pri rôznych $\frac{S}{M}$ a vypočítané prenosové konštanty pre rôzne rozpúšťadlá sú uvedené v tab. 1. Ak sa pokúsime aplikovať na získané hodnoty prenosových konštant (tab. 1) predpoklad urobený v práci [5] o aditivite C_s ako súčte čiastkových C_s jednotlivých skupín v molekule, pre parciálne prenosové konštanty na skupiny CH_3 , CH_2 a CH dostávame približné hodnoty $0,05 \cdot 10^{-4}$, $0,3 \cdot 10^{-4}$ a $0,65 \cdot 10^{-4}$. Reaktivita k prenosovým reakciám s metyl-

Tabuľka 1

Prenosové konštanty C_s pre polymerizáciu metylmetakrylátu v rozličných rozpúšťadlách pri 50 °C a koncentrácii iniciátora $2,06 \cdot 10^{-2}$ mólu/l

Rozpúšťadlo	$\frac{S}{M}$	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$	$\left(\frac{1}{P} - X\right) \cdot 10^4$	$C_s \cdot 10^4$
etylacetát	0	2,36	0,06	0,8
	0,044	2,46	0,07	
	0,11	2,66	0,18	
	0,183	2,82	0,18	
	0,266	3,10	0,32	
	0,457	3,58	0,45	
	1,19	5,39	1,06	
n-propylacetát	0	2,39	0,09	0,5
	0,035	2,44	0,05	
	0,093	2,57	0,09	
	0,161	2,80	0,16	
	1,02	4,88	0,55	
izopropylacetát	0	2,43	0,13	0,8
	0,092	2,52	0,04	
	0,151	2,76	0,12	
	0,220	2,87	0,09	
	0,37	3,44	0,31	
	0,98	5,12	0,79	
n-butylacetát ^{b)}	0	2,39	—	1,3
	0	2,32	—	
	0	2,33	—	
	0,006	2,305	—	
	0,02	2,348	—	
	0,032	2,378	—	
	0,046	2,335	—	
	0,056	2,378	—	
	0,091	2,482	—	
	0,158	2,570	—	
	0,191	2,635	—	
	0,2	2,585	—	
	0,24	2,695	—	
	0,283	2,818	—	
	0,355	2,925	—	
	0,447	2,830	—	
0,563	3,035	—		
izobutylacetát	0,03	2,59	0,20	0,5
	0,08	2,71	0,23	
	0,134	2,89	0,25	
	0,194	2,94	0,16	
	0,335	3,4	0,27	
	0,86	4,93	0,60	

Pokračovanie tab. 1

Rozpúšťadlo	$\frac{S}{M}$	$\frac{1}{P} \cdot 10^4$	$\left(\frac{1}{P} - X\right) \cdot 10^4$	$C_s \cdot 10^4$
<i>sek</i> -butylacetát	0	2,51	0,21	0,2
	0,031	2,53	0,14	
	0,080	2,65	0,17	
	0,134	2,87	0,23	
	0,194	2,94	0,16	
	0,335	3,40	0,27	
	0,86	4,70	0,37	
<i>terc</i> -butylacetát	0,03	2,41	0,02	0,5
	0,08	2,53	0,05	
	0,191	2,99	0,21	
	0,320	3,35	0,22	
	0,840	4,78	0,45	
<i>izooktán</i> ^{a)}	—	—	—	1,2
<i>n</i> -heptán ^{a)}	—	—	—	1,8

a) hodnoty stanovené graficky (obr. 1)

b) konštantné $\frac{I}{M} = 2,17 \cdot 10^{-3}$ mólu/mól

metakrylátovým radikálom C—H väzieb v uvedených skupinách je v pomere 0,1 : 1 : 4. Určený pomer reaktivít uvedených C—H väzieb a hodnoty C_s odhadnuté v zmysle urobených predpokladov pri porovnaní s údajom pomeru reaktivít C—H väzieb v práci [5] a so skutočne zmeranými hodnotami C_s sú v pomerne dobrom súhlase, ak uvážime, že ide o málo účinné prenášače polymetylmetakrylátového reťazca a o diferenčné výpočty zatažené pomerne veľkými relatívnymi chybami. Z týchto dôvodov nerozlišujeme ani rozdielnu reaktivitu uhľovodíkových skupín podľa ich polohy v molekule, ako sme to predpokladali pri rozbere prenosových konštant vinylacetátu [5].

Súhrn

Stanovili sme prenosové konštanty s rozpúšťadlom pre polymerizáciu metylmetakrylátu pri 50 °C v *n*-heptáne, *izooktáne* a v niektorých acetátoch.

Pozorovali sme anomálie v závislosti P polymetylmetakrylátu od meniaceho sa $\frac{S}{M}$. Tieto zmeny poukazujú na znižovanie konštanty terminácie vplyvom zvyšujúcej sa koncentrácie použitých rozpúšťadiel.

Na stanovené hodnoty prenosových konštánt sme aplikovali predpoklady o možnostiach odhadovať prenosové konštanty na základe známych reaktivít jednotlivých C—H väzieb.

ПЕРЕНОСНЫЕ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕТАКРИЛАТОВОГО РАДИКАЛА С НЕКОТОРЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

М. ЛАЗАР, И. ПАВЛИНЕЦ

Институт древесины, целлюлозы и химических волокон
Словацкой академии наук в Братиславе

Выводы

Мы определили переносные константы с растворителем для полимеризации метилметакрилата при 50° в *n*-гептане, *изооктане* и некоторых ацетатах.

Мы также наблюдали аномалии в зависимости \bar{P} полиметилметакрилата от изменяющегося отношения $\frac{S}{M}$. Эти изменения показывают на уменьшение константы обрыва действием увеличивающейся концентрации применяемых растворителей.

Для определенных переносных констант мы применили предположение о возможности оценить переносные константы на основании известных реактивностей отдельных связей C—H.

Поступило в редакцию 4. 7. 1960 г.

ÜBERTRAGUNGSREAKTIONEN DES POLYMETHYLMETHACRYLATRADIKALS MIT EINIGEN LÖSUNGSMITTELN

M. LAZÁR, J. PAVLINEC

Institut für Holz, Cellulose und Chemiefasern an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Die Autoren bestimmten die Übertragungskonstanten mit dem Lösungsmittel für die Polymerisation von Methylmethacrylat bei 50 °C in *n*-Heptan, *Isooctan* und einigen Acetaten.

Es wurde eine Anomalie in Abhängigkeit \bar{P} des Polymethylmethacrylats von dem sich ändernden $\frac{S}{M}$ beobachtet. Diese Änderungen weisen auf eine Verkleinerung der Terminationskonstanten durch den Einfluss der sich erhöhenden Konzentration der verwendeten Lösungsmittel hin.

Auf die ermittelten Werte der Übertragungskonstanten wurden die Voraussetzungen über die Möglichkeiten appliziert, die Übertragungskonstanten auf der Grundlage der bekannten Reaktivitäten der einzelnen C—H Bindungen abzuschätzen.

In die Redaktion eingelangt den 4. 7. 1960

LITERATÚRA

1. Saha N. G., Nandi U. S., Palit S. R., J. Chem. Soc. 1956, 427. — 2. Bagdasarjan Ch. S., *Teoriya radikalnoj polimerizacii*, Moskva 1959, 113. — 3. Howing R., *Chemie und Technologie der Kunststoffe*, Leipzig 1954, 153. — 4. Lím D., Kolínský M., *Kurzmitteilungen Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden*, 1959, III B, 14. — 5. Lazár M., Pavlinec J., Maňásek Z., Collection (v tlači).

Do redakcie došlo 4. 7. 1960

Adresa autorov:

Inž. Milan Lazár. C. Sc., inž. Jiří Pavlinec, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.