

Г. Ф. ДАЛЕЦКИЙ и А. А. БЕНЕДИКТОВА

О СООТНОШЕНИИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 6 XI 1952)

Вопрос о соотношении реакций полимеризации и образовании пероксидов представляет значительный интерес, принимая во внимание важную роль, которую играют перекиси как инициаторы полимеризации.

С. С. Медведев (1) в своей работе о полимеризации и окислении стирола считает эти реакции протекающими параллельно и связанными друг с другом. По его мнению, инициирование, развитие и обрыв цепей полимеризации и окисления протекают через одни и те же промежуточные продукты — свободные радикалы.

Совершенно иное соотношение окислительного и полимеризационного процессов, по нашим наблюдениям, имеет место для метилметакрилата. Здесь нет параллельного протекания этих реакций. Кислород во все время поглощения является ингибитором полимеризации и даже при 80° почти полностью затормаживает реакцию полимеризации.

Нами было проведено исследование этих процессов при 60 и 80° — температурах, обуславливающих достаточно быструю полимеризацию мономера.

А. Кинетика поглощения кислорода при его постоянном доступе

Материалы и метод работы. Метилметакрилат получался деполимеризацией плексигласа. Сырец-мономер перегонялся под уменьшенным давлением, отмывался раствором соды, водой, сушился и вновь ректифицировался. Отбиралась узкая фракция 62° при 200 мм. Перед каждым опытом мономер вновь перегонялся в токе азота. Пероксиды определялись общепринятым иодометрическим способом, дававшим результаты прекрасной сходимости.

В стеклянный цельнопаянный сосуд в форме промывалки, после мытья и пропаривания, вливалось 100 мл мономера. Сосуд помещался в ультратермостат Гепплера. По установлении температуры прибора через него барботировался чистый сухой кислород со скоростью около 2,5 л/час. Из сосуда периодически отбирались пробы на определение содержания пероксидов и процента полимера, а также изменения вязкости метилметакрилата.

Результаты опыта показаны на рис. 1, который характеризует процесс окисления при 60 и при 80°. Процесс образования пероксидов протекает с почти постоянной для данной температуры скоростью. После 19 час. при 60° и 4 час. при 80° не обнаружено и следов полимера. Окислительный процесс совершенно тормозит полимеризацию в данных условиях опыта.

На рис. 2 даны результаты аналогичного опыта, но с прибавкой к мономеру перед его окислением перекиси бензоила в количестве, соответствующем 0,75 г иода на 1 л мономера. Первые 2 часа возрастание пероксидов незначительно отличается от линейного закона (постоянства скорости), через 2 часа отклонение от него, обусловленное разрушением пероксидов, становится ясным и совпадает с началом полимеризации. Повидимому, перекись бензоила менее стойка, чем перекись

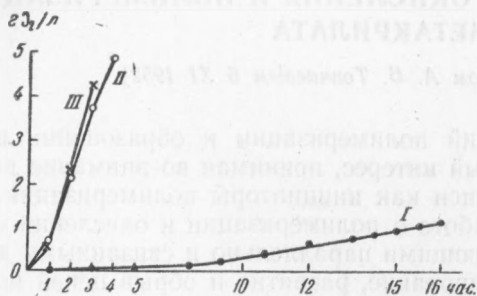


Рис. 1. Кинетика образования пероксидов в метилметакрилате (при барботировании кислорода). I — при 60°, II и III — при 80°

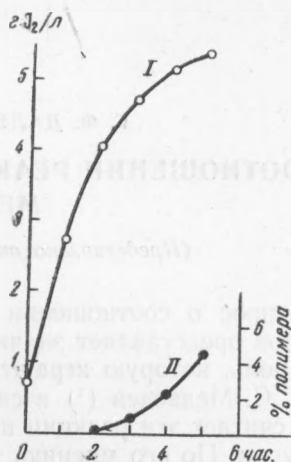


Рис. 2. Кинетика окисления и полимеризации метилметакрилата с присадкой перекиси бензоила при 80° (при барботировании кислорода). I — образование пероксидов, II — образование полимера

метилметакрилата; в наших опытах она оказывалась более энергичным инициатором, чем эквивалентные ей количества перекиси метилметакрилата (см. рис. 3).

Б. Окисление и полимеризация при ограниченном доступе кислорода

Мономер, содержащий растворенный кислород, разливался в ампулы, которые запаивались. Условия поглощения мономером кислорода мы старались соблюсти одинаковыми при всех опытах. Ампулы имели форму песочных часов с капиллярной перетяжкой между нижней и верхней частью; мономер, содержащийся в верхней части, служил затвором для кислорода. В термостат ставилась серия ампул, вскрываемых последовательно через намеченные сроки. В пробах определялись содержание пероксидов и процент полимера. Достичь идентичности условий (концентрации кислорода) было трудно, чем, очевидно, и объясняется некоторая «изломанность» графиков.

Результаты четырех серий опытов, проведенных при 80°, даны на рис. 4. Кривые II, III, IV рис. 3, весьма сходные между собой, отличаются от кривой I рис. 3. Это объясняется тем, что для соответствующих опытов был использован мономер иного происхождения.

Невзирая на некоторое несовпадение, общность характера процессов окисления и полимеризации для всех серий опытов одинакова. Вначале идет образование пероксидов за счет поглощенного кислорода, притом со скоростью приблизительно постоянной, затем содержание их доходит до

максимума, лимитированного, повидимому, истощением кислорода, после чего начинается их распад, почти совпадающий с началом полимеризации. В некоторых случаях это совпадение полное, как это видно на гра-

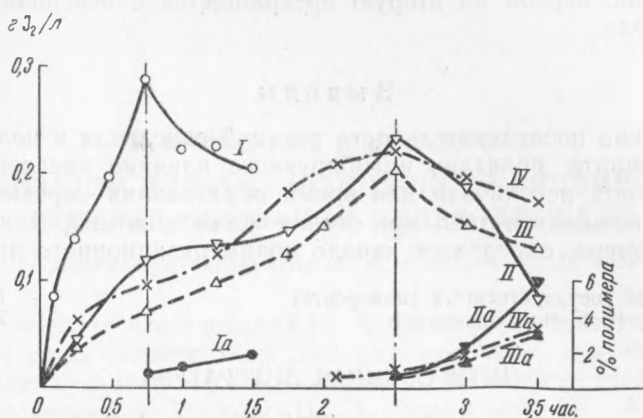


Рис. 3. Кинетика образования пероксидов и полимера в метилметакрилате при 80° (в запаянных ампулах). I, II, III, IV — образование пероксидов; Ia, IIa, IIIa, IVa — образование полимера

фиках рис. 3 и 4. Чем энергичнее распад перекисей, тем быстрее возрастает процент полимера. По ходу обоих процессов можно предположить, что распад пероксидов должен заканчиваться на первых этапах полимеризации. Этот вывод согласуется с данными других авторов (2).

Основываясь на данных нашего исследования, мы полагаем, что представление о параллелизме при акте окисления и полимеризации метилметакрилата совершенно неприемлемо. Это реакции последовательные, видимо, конкурирующие. Можно предположить, что скорость процесса окисления регулируется относительным содержанием молекул мономера, находящихся на повышенном энергетическом уровне. Если энергия активации реакции окисления ниже, чем таковая для первичного акта полимеризации, то активированные молекулы мономера будут потребляться реакцией окисления, и полимеризация не пойдет — до известного, конечно, предела накопления пероксидов, когда шансы их встречи с активированными молекулами достаточно возрастут*.

Приблизительное совпадение конца окислительного процесса с началом полимеризационного, сопряженного с распадом перекиси, указывает на то, что этот распад возможен только при наличии в мономере активированных молекул, не связываемых более реакцией окисления.

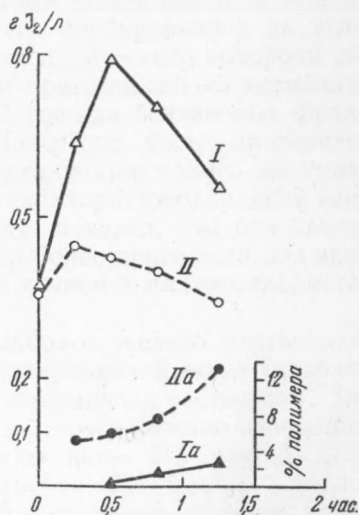


Рис. 4. Кинетика образования пероксидов и полимера в метилметакрилате при 80° (в запаянных ампулах). I, II — образование пероксидов; Ia, IIa — образование полимера; I, Ia — предварительно окисленный мономер; II, IIa — мономер с добавкой перекиси бензоила

* По нашим расчетам, энергия активации реакции окисления метилметакрилата $E = 3,49$ ккал/г-моль.

Индукционный период истолковывается нами как время образования пероксидов за счет кислорода, поглощаемого мономером. Это — период конкуренции реакции окисления и полимеризации. Тормозящее влияние первой на вторую прекращается с исчерпанием связанного кислорода.

Выводы

Установлена последовательность реакций окисления и полимеризации метилметакрилата, показано ингибирующее влияние кислорода. Индукционный период истолкован как время образования перекисей; начало распада их, возможное лишь при столкновении с активированными молекулами мономера, определяет начало полимеризационного процесса.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
7 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. С. Медведев, П. Цейтлин, ЖФХ, 18, в. 1—2 (1944). ² С. С. Медведев, О. Корицкая, А. Алексеев, ЖФХ, 17, в. 5—6 (1943).