

Polymerizácia metylmetakrylátu v tuhej zmesi s parafínom, iniciovaná 2,2'-azoizobutyronitrilom

J. PAVLINEC, J. BERGER, A. CHVÁLA

*Laboratórium polymérov Slovenskej akadémie vied,
Bratislava*

Študovala sa polymerizácia metylmetakrylátu, iniciovaná 2,2'-azoizobutyronitrilom v jeho tuhej zmesi so 60—90 % parafínu pri teplotách 27—41 °C a v kvapalnej zmesi pri 46 °C. V homogénnych zmesiach pri obsahu parafínu vyššom než 70 % vzrastá počiatočná rýchlosť polymerizácie, ako aj priemerný polymerizačný stupeň vznikajúceho polymetylmakrylátu v porovnaní s polymerizačnými stupňami polymérov získaných polymerizáciou v zmesiach obsahujúcich 60—70 % parafínu. Teplotná závislosť priemerného polymerizačného stupňa polyméru pri maximálnej konverzii monoméru prechádza maximom pri teplotách medzi 27—35 °C.

Viacerí autori sa vo svojich prácach zaoberajú radiačne iniciovanými polymerizáciami vinylových monomérov v zmesi s parafínovým olejom pri teplotách, pri ktorých obidve zložky sú v tuhom stave [1—6]. Z výsledkov súvisiacich s našou prácou zaujímavé sú predovšetkým výsledky polymerizácie metylmetakrylátu v parafínovom oleji, ktoré získal A. Chapiro [4]. Autor pozoroval urýchlenie reakcie v zmesi obsahujúcej 80 % parafínového oleja sprevádzané zvýšením molekulovej váhy polymetylmakrylátu oproti iným koncentračným pomerom. Takisto rýchlosť polymerizácie sa zvyšovala pri prechode z kvapalného stavu do sklovitého, čo môže byť spôsobené spomalením bimolekulovej terminácie. Tieto výsledky poukazujú na určitú analógiu s gélovým efektom.

Ani v jednej z uvedených prác nie je použitý iný spôsob iniciácie než žiarením. Nízkomolekulové iniciátory radikálovej polymerizácie sa doteraz pri polymerizáciách v tuhom stave takmer vôbec nepoužili pre ťažkosti, spojené s vniknutím ich molekúl do kryštalickej mriežky monoméru [7].

V našej práci uvidíme niektoré výsledky, ktoré sa získali pri štúdiu polymerizácie metylmetakrylátu v bloku s tuhým parafínom za použitia 2,2'-azoizobutyronitrilu ako iniciátora polymerizácie.

Experimentálna časť

Metylmakrylát sa najprv čistil premytím 10 % roztokmi líhu sodného, kyseliny sírovej, uhličitanu sodného a destilovanou vodou, potom sa vysušil nad bezvodým chloridom vápenatým a vákuove sa predestiloval v dusíkovej atmosfére, čím za zbavil inhibítora. Monomér používaný na kinetické štúdiá sa získal vydestilovaním za zníženej tlaku dusíka z polymerizujúceho, uvedeným spôsobom vopred vyčisteného monoméru.

Parafín, označený ako čistý, rafinoval sa kyselinou sírovou, ktorej zvyšky sa neutralizovali 10 % lúhom sodným, premyl sa vodou, vysušil sa a po roztavení postupným ochladzovaním sa frakcioval. Takto sa získal parafín o b. t. 55–56 °C, ktorý sa použil na meranie.

2,2'-Azoizobutyronitril p. a. bol výrobok firmy L. Light and Co. Ltd., Colnbrook, England; b. t. 103,5 °C.

Chloroform sa vopred predestiloval, *n-heptán* sa použil chemicky čistý.

Polymerizácia sa uskutočnila v ampulkách z tenkostenného skla o obsahu ca 10 ml. Na navážený parafín sa po trojnásobnom evakuovaní a rušení vákua (5 torr) dusíkom pipetoval monomér, v ktorom sa rozpustil iniciátor v množstve 0,5 % na váhu zmesi. Analogicky ako pred pridaním monoméru sa v ampulkách so zmesou o celkovej váhe asi 1 g obnovila dusíková atmosféra a ampulky sa zatavili. Zmes sa homogenizovala za sústavného miešania počas 20 minút pri 50 °C s nasledujúcim prudkým ochladením taveniny na –78 °C. Za homogenizácie spolymerizovalo 2–5 % monoméru podľa zloženia zmesi. Po homogenizácii sa vzorky vyhriali v termostatovanom kúpeli na žiadanú teplotu. Polymerizácia prebiehala v teplotnom rozmedzí 27–46 °C s koncentraciami 60–90 % parafínu (bod topenia zmesi parafínu s metylmetakrylátom, obsahujúcej 80 % parafínu, je 44 °C).

Polymetylmetakrylát sa izoloval po reakcii rozpustením parafínu, nezreagovaného monoméru a iniciátora v horúcom heptáne.

Priemerný polymerizačný stupeň polymetylmetakrylátu sa stanovil viskozimetricky v Ubbelohdeho viskozimetri v chloroforme pri 25 °C podľa vzťahu [8] platného pre nefrakcionovaný polymér:

$$\log \bar{P}_n = 4,24 + 1,257 \log [\eta],$$

kde \bar{P}_n je stredný polymerizačný stupeň a $[\eta]$ je limitné viskozitné číslo v l/g.

Výsledky a diskusia

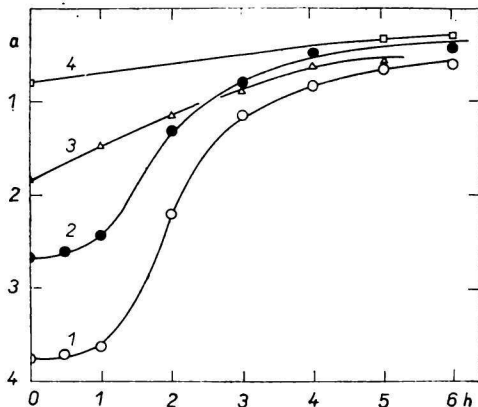
Polymerizáciu monomérov význačne ovplyvňuje zmena skupenstva monoméru z kvapalného na tuhé a homogenita prostredia. Pre systém parafín—metylmetakrylát—2,2'-azoizobutyronitril sme zamýšľali vyšetriť práve priebeh polymerizácie metylmetakrylátu v okolí týchto prechodov.

Konverzné krivky monoméru polymerizovaného pri 41 °C tesne pod bodom tuhnutia zmesí obsahujúcich 60–90 % váh. parafínu sú uvedené

Obr. 1. Konverzné krivky polymerizácie metylmetakrylátu v parafíne pre zmesi o rôznom zložení (a — móly nezreagovaného monoméru na 1000 g zmesi).

Teplota polymerizácie 41 °C.

1. 60 % parafínu; 2. 70 % parafínu; 3. 80 % parafínu; 4. 90 % parafínu.



na obr. 1. Zmenu v priebehu konverzných kriviek pri zmenšení koncentrácie monoméru vo východiskovej zmesi pod 30 % možno pripočítať rozdielu v homogenite systému. Makroskopické sledovanie homogenity zmesi ukázalo, že pri obsahu 60 a 70 % parafínu je časť metylmetakrylátu prítomná vo forme kvapôčok. S týmito výsledkami sú v dobrej zhode pozorovania homogenity tuhých zmesí parafínového oleja s metylmetakrylátom, ktoré robil A. Chapiro polarizačným mikroskopom [10]. Uvedený autor považuje za homogénne len zmesi s viac než 80 % parafínového oleja. Avšak aj napriek predpokladanej nehomogenite v niektorých prípadoch parafín ovplyvní zaujímavým spôsobom priebeh polymerizácie metylmetakrylátu.

V zmesi s 20 % monoméru je počiatočná rýchlosť polymerizácie viac než pätnásobná pri porovnaní s vypočítanou hodnotou podľa údajov literatúry [9], uvažujúc aj rovnaké zriedenie monoméru inertným rozpúšťadlom (tab. 1).

Tabuľka 1

Porovnanie zistených hodnôt rýchlostí polymerizácie metylmetakrylátu v parafíne s vypočítanými hodnotami

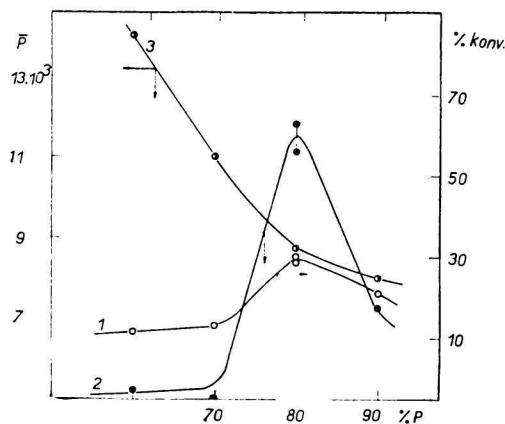
Teplota polymerizácie °C	Vypočítaná rýchlosť polymerizácie $V_p \cdot 10^2$ mol/kg h	Zistená rýchlosť polymerizácie	$\frac{V_p \text{ zistené}}{V_p \text{ vypočítané}}$
27	1,43	21	14,7
35	3,34	31	9,2
41	6,1	34	5,5
46	9,92	51	5,1

Takéto urýchlenie sa v systéme s vysokou viskozitou prostredia obyčajne považuje za dôsledok obmedzenej bimolekulovej terminácie radikálov. Pretože reakcia prebieha už od samého začiatku v tuhom parafíne, nemožno ani očakávať, že by sa na konverznej krivke objavilo známe charakteristické urýchlenie polymerizácie ako pri polymerizácii samotného metylmetakrylátu do vysokých konverzií. Pri blokoch s 30 a 40 % monoméru sa predpokladá, že zvyšovaním koncentrácie monoméru polymerizácia beží jednak v homogénnej zmesi tuhého parafínu s monomérom, jednak v kvapôčkach monoméru. Preto v priebehu polymerizácie dochádza k vzrastu rýchlosti a polymerizačného stupňa vznikajúceho polyméru vplyvom gélového efektu obdobne ako pri polymerizácii čistého metylmetakrylátu. Prekvapuje však, že zvýšenie koncentrácie monoméru spôsobuje zníženie počiatočnej rýchlosti polymerizácie a že urýchlenie nastáva pri veľmi nízkej konverzii monoméru 0,1—0,2 mol/kg zmesi, čo je len približne 1/3 konverzie, pri ktorej sa prejaví gélový efekt pri polymerizácii čistého monoméru.

Okrem rýchlosti polymerizácie ďalšou sledovanou veličinou bol polymeri-

začný stupeň \bar{P}_n vznikajúceho polyméru. Zistovala sa jeho veľkosť, a to jednak pri nízkej konverzii po jednodinovej polymerizácii, jednak pri maximálne dosiahnuteľných konverziách.

Priemerný polymerizačný stupeň polymetylmakrylátu získaného pri 41 °C v závislosti od zloženia východiskovej zmesi je na obr. 2. Zväčšenie

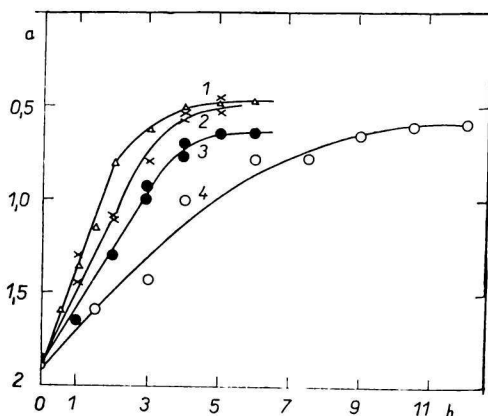


Obr. 2. Závislosť priemerného polymerizačného stupňa \bar{P} a konverzie monoméru od zloženia zmesi metylmetakrylát – parafín. Teplota polymerizácie 41 °C.

Krivka 1 a 2: 1 hodinová polymerizácia; krivka 3: 5 až 6 hodinová polymerizácia.

polymerizačného stupňa pri zmesiach s obsahom 80 % parafínu po jednodinovej polymerizácii považujeme za odraz zmeny priebehu polymerizácie v dôsledku vytvorenia homogénneho systému — tuhého bloku metylmetakrylátu s parafínom. Pokles rýchlosti, ako aj zníženie \bar{P}_n pri ďalšom poklese koncentrácie monoméru možno pripočítať obmedzeniu rastovej reakcie znížením rýchlosti difúzie monoméru k aktívnym centrom a zvýšeným uplatnením prenosových reakcií a terminácie radikálmi iniciátora.

Najvyššie hodnoty polymerizačného stupňa polyméru z maximálnej konverzie pre zmesi s najvyššou počiatočnou koncentráciou monoméru sú v sú-



Obr. 3. Konverzné krivky polymerizácie metylmetakrylátu v parafíne pre zmes obsahujúcu 80 % parafínu pri rôznych teplotách polymerizácie (a — móly nezreagovaného monoméru na 1000 g zmesi). 1. 46 °C; 2. 41 °C; 3. 35 °C; 4. 27 °C.

lade aj s maximálnym urýchlením polymerizácie vplyvom gélového efektu (obr. 1).

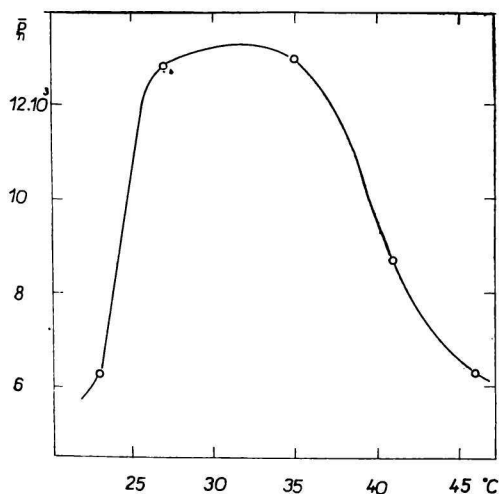
Vplyv teploty na polymerizáciu a polymerizačný stupeň sa overoval pri zmesiach s 80 % parafínu. Zmena rýchlosti polymerizácie v sledovanom intervale teplôt 46—27 °C (bod topenia zmesi 44 °C) je značne menšia než pri polymerizácii čistého metylmetakrylátu a zodpovedá celkovej aktivačnej energii 6 kcal/mol (obr. 3). Vychádzajúc z rovnice

$$E_{\text{celk}} = 1/2E_i - 1/2E_t + E_p,$$

predpokladáme, že k takému výraznému zníženiu celkovej aktivačnej energie polymerizácie vplyvom prostredia prispieva predovšetkým zvýšenie aktivačnej energie terminácie.

Priemerný polymerizačný stupeň polyméru získaného z tohto systému pri maximálnej konverzii monoméru sa mení s teplotou tak, že táto závislosť má medzi 27—35 °C maximum (obr. 4). Súčasné experimentálne výsledky neposkytujú podklady pre vhodnejšie vysvetlenie tohto javu, ako urobil C. H. Bamford pri heterogénnej polymerizácii akrylonitrilu [11]. Za podmienok neobmedzujúcich bimolekulovú termináciu vzrastá molekulová váha vznikajúceho polyméru s poklesom teploty a rýchlosti iniciácie polymerizácie. Rovnakým spôsobom sa uplatní aj vplyv oklúzie voľných radikálov. Pretože sa predpokladá, že znižovaním teploty sa obmedzí postupne nielen terminácia, ale aj možnosť napučievania polymérnych agregátov monomérom, ovplyvní sa týmto spôsobom i rýchlosť rastu polymérnych reťazcov, čo sa prejaví poklesom priemerného polymerizačného stupňa \bar{P}_n .

Obdobné maximá závislosti priemerného polymerizačného stupňa od teploty sa zistili aj pri polymerizácii vinylchloridu [12].



Obr. 4. Závislosť priemerného polymerizačného stupňa \bar{P} od teploty polymerizácie pri maximálnej konverzii monoméru v zmesi obsahujúcej 80 % parafínu.

Ak by sme podobne predpokladali, že v tuhom homogénnom systéme parafínu s metylmetakrylátom dochádza pri poklese teploty pod 27 °C aj k obmedzeniu rýchlosti rastu, zmenšenie polymerizačného stupňa polymetylmetakrylátu by nasvedčovalo relatívnemu zvýšeniu rýchlosti terminácie v reakciách radikálov.

Zmenšovanie priemerného polymerizačného stupňa polymetylmetakrylátu so zvyšujúcou sa konverziou monoméru v homogénnych blokoch parafínu o východiskovej koncentrácii monoméru 20 % (tab. 2) možno považovať za dôsledok obdobných zmien v rýchlostiach elementárnych reakcií ako v predchádzajúcom prípade.

Tabuľka 2

Závislosť priemerného polymerizačného stupňa \bar{P} od konverzie monoméru pri 41 °C v zmesi 80 % parafínu a 20 % metylmetakrylátu

Konverzia %	30	35,5	41	65	74	76
$\bar{P} \cdot 10^{-3}$	11,1	12,3	12,5	11,1	9,3	8,6

Na rozdiel od uvedenej závislosti pri polymerizácii metylmetakrylátu do vysokých konverzií okrem zvýšenia rýchlosti polymerizácie narastá aj priemerný polymerizačný stupeň s postupujúcou konverziou. Predpokladá sa, že v tomto prípade rastová reakcia prostredím nie je ovplyvňovaná [9]. V súčasnosti však nemožno určiť, ako sa podieľa na predpokladanom obmedzení rastovej reakcie pri polymerizácii metylmetakrylátu v prítomnosti parafínu zmena koncentrácie monoméru, zvýšenie rýchlosti prenosových reakcií a či dochádza aj k zmene rýchlostnej konštanty rastu polymérnych reťazcov.

Záverom možno na základe získaných výsledkov predpokladať, že účinok parafínu na polymerizáciu je dôsledkom ovplyvnenia viskozity prostredia a homogenity reakčného prostredia, čím dochádza k zníženiu rýchlosti terminácie. Zníženie celkovej aktivačnej energie pripisujeme predovšetkým zmene aktivačnej energie terminácie.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ТВЕРДОЙ СМЕСИ
С ПАРАФИНОМ, ИНИЦИИРОВАННАЯ 2,2'-АЗОИЗОБУТИРОНИТРИЛОМ

Ю. Павлинец, И. Бергер, А. Хвала

Лаборатория полимеров Словацкой академии наук, Братислава

Изучалась полимеризация метилметакрилата, инициированная 2,2'-азоизобутиронитрилом в его твердой смеси с 60—90 % парафина при температурах 27—41° и в жидкой смеси при 46°. Если содержание парафина больше чем 70 % — в гомогенных

смесях — увеличивается начальная скорость полимеризации и средняя степень полимеризации возникающего полиметилметакрилата в сравнении с степенью полимеризации полимеров полученных полимеризацией в смесях содержащих 60—70 % парафина. Температурная зависимость средней степени полимеризации полимера при максимальной конверсии мономера проходит максимумом при температурах между 27—35°

Preložil J. Bartoš

POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE IN SOLID MIXTURE WITH PARAFFINE INITIATED WITH 2,2'-AZO-ISO-BUTYRONITRILE

J. Pavlinec, J. Berger, A. Chvála

Laboratory of Polymers of the Slovak Academy of Sciences, Bratislava

The authors studied the polymerization of methyl methacrylate, initiated by 2,2'-azo-iso-butyronitrile in its solid mixture with 60—90 wt % paraffine at 27—41 °C, and in liquid mixture at 46 °C. In homogeneous mixtures with a higher content of paraffine than 70 %, the initial rate of polymerization and the average degree of polymerization of the arising poly(methyl methacrylate) increase in comparison with the case, when the mixtures contain 60—70 % of paraffine. The temperature dependence of the average degree of polymerization at maximum conversion of monomer passes through the maximum at temperature between 27—35 °C.

Preložil J. Bartoš

LITERATÚRA

1. Magat M., *Polymer* **2**, 449 (1962).
2. Garratt P. G., *Polymer* **2**, 223 (1962).
3. Chapiro A., *J. Polymer Sci. C* **4**, 1551 (1964).
4. Chapiro A., Pertessis M., *J. Chim. Phys.* **72**, 991 (1964).
5. Amagi Y., Chapiro A., *J. Chim. Phys.* **59**, 537 (1962).
6. Bensasson R., Durup M., Dworkin A., Magat M., Marx R., Szwarc H., *Discussions Faraday Soc.* **36**, 177 (1963).
7. Morawetz H., v sborníku *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, Vol. I, 302 (Editors D. Fox, M. M. Labes, A. Weissberger). Interscience Publishers, New York 1963.
8. Houwink R., *Chemie und Technologie der Kunststoffe I*, 152. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1954.
9. Bagdasarjan Ch. S., *Teorija radikalnoj polimerizacii*. Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, Moskva 1959.
10. Spitzer Ch., Sella G., Chapiro A., *Compt. rend.* **260**, 2789 (1965).
11. Bamford C. H., *The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanism*, 111. Butterworths, London 1958.
12. Talamini G., Vidotto G., *Makromol. Chem.* **50**, 129 (1961).

Do redakcie došlo 18. 9. 1965
V revidovanej podobe 28. 1. 1966

Adresa autorov:

Inž. Juraj Pavlinec, inž. Jozef Berger, inž. Alojz Chvála, Laboratorium polymérov SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.