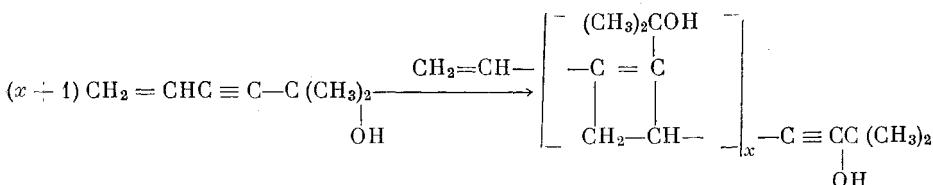


УДК 541.64+66.095.26+678.76

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

ХХIII. ИЗУЧЕНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА*С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян*

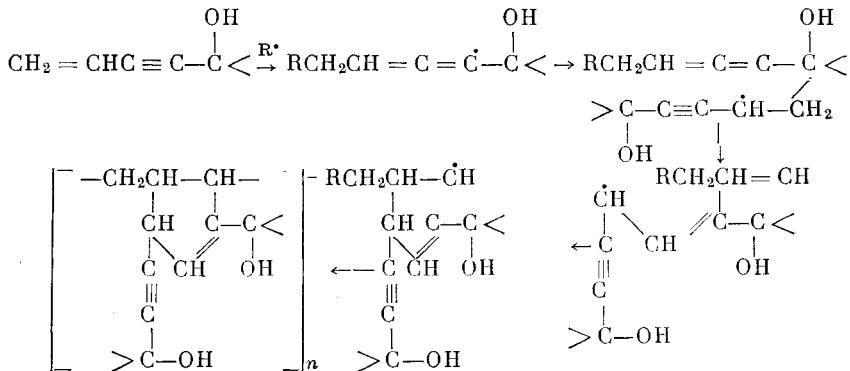
До настоящего времени в литературе почти отсутствуют сведения о свойствах и строении полимеров 1,3-ениновых систем. Известно, что исследование полимеризации винилацетиленовых углеводородов [1] и винилацетиленовых спиртов [2] затруднено невозможностью получения конечных растворимых полимеров. Продукты частичной полимеризации диметилванилэтинилкарбина (ДМВЭК) обладают хорошей адгезией и поэтому нашли широкое применение в технике для склеивания различных материалов [3]. По данным Назарова и Тереховой [2], начальная полимеризация ДМВЭК происходит по типу полимеризации винилацетиlena [4] ступенчатой полимеризацией двойной и тройной связей 6—9 мономерных единиц с образованием циклобутеновых колец:

где $x = 5-8$.

Дальнейшая трехмерная полимеризация этих промежуточных низкомолекулярных полимеров за счет винильных и этинильных групп приводит к образованию спирального полимера в виде стекловидной нерастворимой массы [2].

Ранее нами было установлено, что причиной образования конечных нерастворимых стекловидных полимеров винилэтинилкарбинолов и их эфиров является недостаточное удаление непрореагировавшего мономера из продуктов полимеризации; при тщательной очистке (путем пересаждения) полимеры выделяются в виде растворимых порошкообразных веществ, которые не спиваются и совершенно устойчивы на воздухе даже при нагревании [5, 6]. Молекулярный вес этих полимеров, в зависимости от природы винилацетиленового карбина и способа полимеризации, колеблется в широком интервале ($10^4-3,5 \cdot 10^6$). Значение остаточной ненасыщенности полученных полимеров, независимо от степени и глубины полимеризации, во всех случаях составляет $\sim 50\%$ на единицу мономера, ненасыщенность которого принимается равной 100%. Химическими методами (озонированием, бромированием, гидратацией, ацетилированием, щелочным расщеплением) и спектроскопическим иссле-

дованием было показано, что полимерное звено образуется циклизацией двух молекул мономера и содержит по одной несопряженной двойной (в пятичленном кольце) и тройной связи. На основании полученных данных нами был предложен цепной механизм полимеризации винилэтинилкарбинолов с участием свободного радикала [7, 8] по схеме:



Рост цепи происходит в результате последовательного присоединения растущего радикала к двум молекулам мономера в положении 1,4 и 1,2 (из-за неустойчивости алленового радикала) с образованием непредельного димерного радикала, который стабилизируется в результате аллен-диеновой изомеризации и внутримолекулярной циклизации.

Столь сложный механизм роста цепи, по сравнению с полимеризацией обычных мономеров, вызвал необходимость исследования процесса полимеризации ДМВЭК и свойств образующихся при этом полимеров.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Мономер (ДМВЭК) очищали промыванием промышленного продукта 10%-ным раствором едкого натра, затем водой до нейтральной реакции и двукратной перегонкой (после сушки над $MgSO_4$) при пониженном давлении; т. кип. $52^{\circ}/10\text{ mm}$; $n_D^{20} 1,4750$; $d_4^{20} 0,8916$.

Метанол, применяющийся в качестве растворителя, очищали по общепринятой методике. В качестве инициатора применяли перекись бензоила (ПБ) и динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК), которые очищали перекристаллизацией.

Полимеризацию проводили в массе и метанольных растворах в стеклянных ампулах или ампулах-дилатометрах при $50-80^{\circ}$. В кинетических опытах мономер применяли сразу после перегонки. Глубину полимеризации устанавливали дилатометрически или методом переосаждения полимера из метанольного раствора водой с последующим высушиванием осадка в вакууме (10 мм) при 54° до постоянного веса. Результаты, полученные обоими методами, хорошо согласовались между собой. Во всех случаях полимеры ДМВЭК получали в виде белого порошка, растворимого в низших спиртах, ацетоне, диоксане, но не растворимого в воде, бензоле, петролейном эфире.

С целью изучения свойств образующихся полимеров были определены среднечисловые молекулярные веса фракций поли-ДМВЭК осмотическим методом и проведены вискозиметрические исследования этих образцов (см. таблицу).

Было найдено, что константа Хаггинса для системы поли-ДМВЭК — спирт равна 0,33. На основании данных, приведенных в таблице, была построена зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$, которая в пределах экспериментальной ошибки оказалась строго линейной. Найденная таким путем зависимость между характеристической вязкостью (в абсолютном спирте при 20°) и молекулярным весом может быть выражена уравнением

$$[\eta] = 1,99 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,66} \quad (1)$$

Как видно из таблицы, между измеренными и вычисленными по формуле (1) значениями молекулярных весов имеется удовлетворительное соответствие. Исследования показали, что молекулярный вес поли-ДМВЭК сильно зависит от условий и метода полимеризации. На основании изучения интегральной и дифференциальной кривых молекулярно-весового распределения было установлено, что полимеры ДМВЭК являются сравнительно монодисперсными. Коэффициент полидисперсности, определяемый отношением средневесового и среднечислового молекулярных весов, колеблется от 1,05 до 1,08. Температура стеклования полимеров ДМВЭК в зависимости от молекулярного веса лежит в пределах 80—90°.

При нагревании полимеров ДМВЭК до 150—170° (в условиях плавления) происходит сшивание по имеющимся непределенным связям с образованием твердого нерастворимого полимера. В этом отношении порошкообразный поли-ДМВЭК напоминает термореактивную смолу и может быть использован для ряда технических целей.

Кинетика процесса полимеризации ДМВЭК, инициированной ПБ, при различных температурах и концентрации мономера и инициатора изображена на рис. 1.

При полимеризации ДМВЭК в блоке процесс, как видно из рис. 1, а, до глубины превращения ~ 50% протекает с постоянной скоростью.

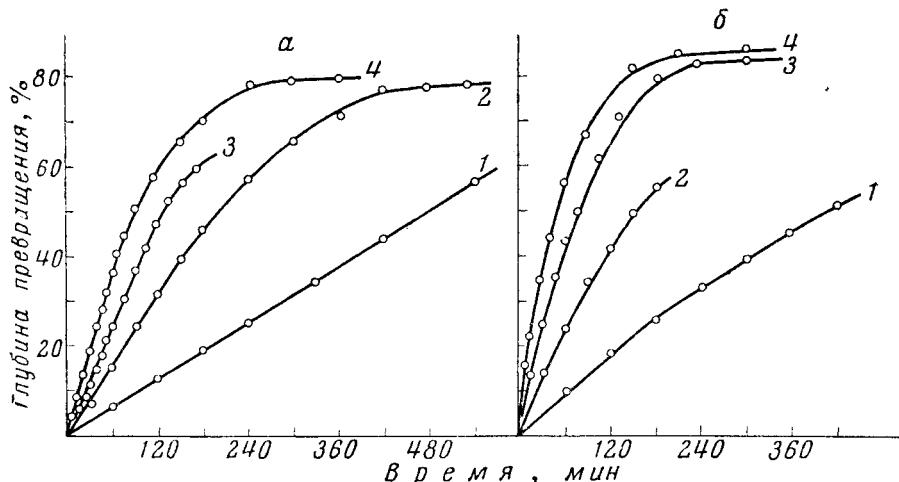


Рис. 1. Кинетика полимеризации ДМВЭК: а — в блоке.

Концентрация ПБ 0,5 мол.% (от мономера); температура: 1 — 60°, 2 — 70°, 3 — 75°, 4 — 80°;

б — в растворе в метаноле.

Концентрация ПБ 2 мол.% (от мономера); концентрация мономера при температуре полимеризации: 1 — 50%, 60%; 2 — 50%, 70%; 3 — 50%, 80%; 4 — 70%, 80°

Кинетические кривые до максимального значения глубины превращения (80—85%) как при полимеризации в блоке, так и в растворе имеют плавный ход и, следовательно, ускорения полимеризации (гель-эффект) по мере образования полимера при этом не наблюдается. Действительно, скорость реакции полимеризации как в массе, так и в растворе до большой степени превращения хорошо описывается уравнением первого

порядка. Прямолинейная зависимость скорости полимеризации от начальной концентрации ДМВЭК, приведенная на рис. 2, а, подтверждает первый порядок относительно мономера.

Для выяснения влияния природы и концентрации инициатора на скорость полимеризации была проведена серия опытов при 50—80° в присутствии ПБ и ДАК. Из рис. 2, б следует, что независимо от условий реакции скорость полимеризации пропорциональна концентрации инициатора в степени $1/2$; при этом характер радикального инициирования (перекисное или азо-инициирование) практически не влияет на скорость полимеризации.

Таким образом, общая скорость полимеризации процесса полимеризации (v) ДМВЭК прямо пропорциональна концентрации мономера ($[M]$) в первой степени и корню квадратному из концентрации инициатора ($[I]$). Такое кинетическое поведение находится в полном согласии с обычным уравнением скорости цепной полимеризации в жидкой фазе [9]:

$$v = k_p \sqrt{\frac{k_i}{k_o}} [M] \sqrt{[I]}, \quad (2)$$

где k_p , k_i , k_o — константы скорости роста, инициирования и обрыва соответственно.

Строгое соблюдение пропорциональности v от $1/2$ степени $[I]$ свидетельствует о бимолекулярном обрыве реакционных цепей. В пользу реакции обрыва взаимодействием полимерных радикалов говорит тот факт, что средний коэффициент полимеризации ДМВЭК, как видно из рис. 3, обратно пропорционален корню квадратному из концентрации инициатора.

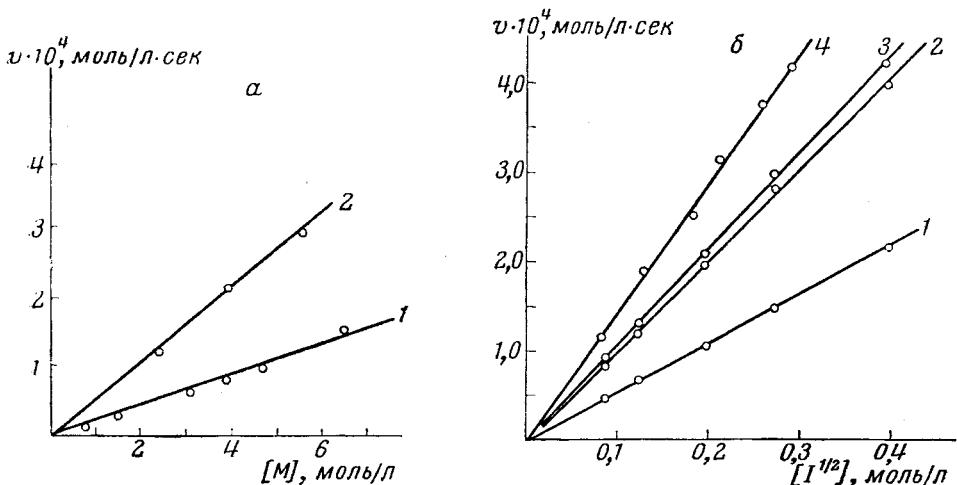


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации (v) ДМВЭК:

α — от концентрации ДМВЭК в метаноле:

1 — при 60°, концентрация ПБ 0,0602 моль/л; 2 — при 80°, концентрация ПБ 0,0172 моль/л;

β — от концентрации инициатора ($[I]$).

В блоке: 1 — ПБ, 50°; 2 — ДАК, 60°; 3 — ПБ, 60°; 4 — в растворе в метаноле, концентрация мономера 3,81 моль/л, инициатор — ПБ, 80°

Отсутствие гель-эффекта в процессе полимеризации объясняется, по-видимому, природой ДМВЭК, гидроксильные группы которого способны образовывать водородные связи. Подтверждением отсутствия гель-эффекта является также незначительное изменение среднего молекулярного веса поли-ДМВЭК в зависимости от глубины превращения, приведенное на рис. 4.

Суммарная энергия активации процесса полимеризации ДМВЭК в массе, рассчитанная на основе эффективной константы скорости полимеризации

меризации (рис. 5, а) при разных температурах, равна 21,6 ккал/моль. Найденная величина практически совпадает со значением энергии активации (20,9 ккал/моль) при полимеризации ДМВЭК в растворе в метаноле (рис. 5, б). Эффективная энергия активации полимеризации по уравнению (2) будет равна $E = \frac{1}{2}E_i + (E_p - \frac{1}{2}E_o)$, где E_i , E_p , E_o — энергия активации элементарных реакций инициирования (для ПБ $E_i \approx 30$ ккал/моль), роста и обрыва цепей соответственно. Величина $(E_p - \frac{1}{2}E_o)$ для ДМВЭК равна 6,6 ккал/моль, что хорошо совпадает с величиной 4—7 ккал/моль для многих мономеров при радикальной полимеризации [9].

Таким образом, все данные, полученные при исследовании реакции полимеризации ДМВЭК, полностью согласуются с закономерностями полимеризации обычных мономеров. На основании этих данных можно полагать, что лимитирующей стадией в сложном механизме роста цепи ДМВЭК является начальный акт — присоединение растущего радикала к первой молекуле мономера. Остальные стадии роста цепи (димеризация, изомеризация и циклизация) представляют собой быстро протекающие реакции с низким энергетическим барьером, вызванные стабилизацией первоначального алленового радикала.

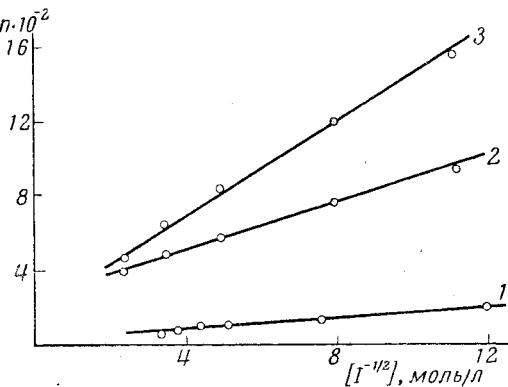


Рис. 3. Зависимость коэффициента полимеризации (n) поли-ДМВЭК от концентрации ИБ:
1 — в метаноле, концентрация мономера 3,81 моль/л, 80°; 2 — в блоке, 60°; 3 — в блоке, 50°

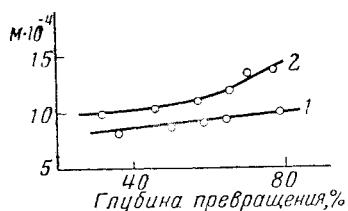


Рис. 4. Зависимость молекулярного веса (M) поли-ДМВЭК от глубины превращения:
1 — при 80°; 2 — при 70°

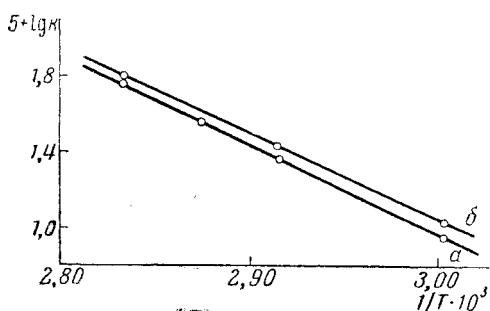


Рис. 5. Зависимость логарифма эффективной константы скорости полимеризации ($\lg k$) ДМВЭК от $1/T$:
а — в блоке; б — в метанольном растворе

Выводы

1. Исследована радикальная полимеризация диметилвинилэтинилкарбонола в блоке и в метанольном растворе, в интервале 50—80°; изучено влияние начальной концентрации мономера и инициатора на скорость полимеризации.

2. Найдено, что в изученных условиях образуются высокомолекулярные линейно-циклические полимеры, для которых соотношение между

характеристической вязкостью и молекулярным весом имеет вид:
 $[\eta] = 1,99 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,66}$.

3. Установлено, что общая скорость полимеризации прямо пропорциональна концентрации мономера в первой степени и корню квадратному из концентрации инициатора; при этом до максимальной глубины превращения мономера (80—85%) самоускорения полимеризации (гель-эффект) не наблюдается. Показано, что средний коэффициент полимеризации обратно пропорционален корню квадратному из концентрации инициатора.

4. Найдено, что для диметилвинилэтинилкарбинола величина ($E_p - \frac{1}{2}E_0$) равна 6,6 ккал/моль, что хорошо согласуется с закономерностями цепной полимеризации обычных мономеров.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступила в редакцию
2 VII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Price, F. McKeon, J. Polymer Sci., **41**, 445, 1959.
2. И. Н. Назаров, Л. Н. Терехова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1950, 66.
3. И. П. Бердинских, Клей и склеивание, Машгиз, 1952.
4. H. Dykstra, J. Amer. Chem. Soc., **56**, 1625, 1934.
5. С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, Э. Ц. Геворкян, Авт. свид. СССР, 155605, 1961.
6. С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, Э. Ц. Геворкян, Авт. свид. СССР, 155606, 1961.
7. С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, А. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, Хим. н., **15**, 405, 1962.
8. С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, Хим. н., **16**, 347, 1963.
9. Х. С. Багдасарян, Теория радикальной полимеризации, М., 1959.

STUDIES IN CYCLIC POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION

XXIII. THE RADICAL POLYMERIZATION OF DIMETHYLVINYLETHINYLCARBINOL

S. G. Matsoyan, N. M. Morlyan

Summary

An investigation into the radical polymerization of divinylethinylcacinol in block and in methanol solution at 50—80° has been carried out to elucidate the effect of the monomer and initiator concentration on the polymerization rate. It has been found that under all the conditions investigated, contrary to published data, soluble linear and cyclic polymers are formed by a free radical process. The dependence between the intrinsic viscosity (in abs. alcohol at 20°) and the molecular weight is expressed by the equation

$$[\eta] = 1,99 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,66}. \quad (1)$$

The over-all rate of polymerization has been found to be proportional to the first power of the monomer concentration and the square root of the initiator concentration. The mean extent of polymerization is inversely proportional to the square root of initiator concentration. For dimethylvinylethinylcacinol, the quantity ($E_p - \frac{1}{2}E_0$) is 6.6 kcal/mole. The data obtained in the polymerization of the vinyl acetylene monomer are in good agreement with the laws for the radical polymerization of ordinary polymers.

ОПЕЧАТКИ

В статье С. Г. Мацоянца, Н. М. Мюрляна (т. VI, вып. 5, стр. 946, 1964 г.) не-правильно напечатана схема реакции. Следует:

