

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

1964

№ 7

УДК 66.095.26+678.744

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В СИЛЬНО ВЯЗКИХ СРЕДАХ
И ТРЕХМЕРНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

VIII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТИ ИНИЦИРОВАНИЯ
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫМИ ПЕРЕКИСНЫМИ
И АЗО-ИНИЦИATORАМИ В НЕ ПОЛНОСТЬЮ ОТВЕРЖДЕННОМ
ДИМЕТАКРИЛАТБУТИЛЕНГЛИКОЛЕ

*Г. В. Королев, Б. Р. Смирнов, С. Г. Башкирова,
А. А. Берлин*

Ранее нами уже сообщались данные [1, 2], свидетельствующие о влиянии резкого изменения физических свойств полимеризационной системы на константы скорости элементарных стадий роста (k_p) и обрыва (k_o) цепи при отверждении полизэфирокрилатов (ПЭА). Гелеобразование на малых глубинах превращения ($\Gamma < 1\%$), стеклование системы при $\Gamma = 80-50\%$ вызывают изменения k_o и k_p , обусловливающие явления автоускорения и автоторможения процесса полимеризации ПЭА. В настоящем сообщении приводятся результаты измерений констант скоростей инициирования k_i и скорости распада k_d при термическом разложении перекиси бензоила (ПБ), дициклогексилпероксидикарбоната (ДПД) и динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) в отверженном до $\Gamma = 40-70\%$ диметакрилатбутенилентикофе (МБ). Методика измерений и обсчета экспериментальных результатов описана нами ранее [3].

Результаты и их обсуждение

В предварительных опытах было установлено, что в пределах точности экспериментальной методики полученные значения k_i не зависели от начальной концентрации инициатора $[I_0]$ в интервале 1—4 вес. % и от глубины полимеризации в интервале $\Gamma = 40-70\%$. Поэтому в табл. 1—3

Инициатор ПБ
(1—4 вес. %)

Таблица 1

Температура, °C	$k_d \cdot 10^6$, сек ⁻¹ (в бензole [4])	$k_{ii} \cdot 10^6$, сек ⁻¹ (в МБ)	$f = k_{ii}/k_d$	Температура, °C	$k_d \cdot 10^6$, сек ⁻¹ (в бензole [4])	$k_{ii} \cdot 10^6$, сек ⁻¹ (в МБ)	$f = k_{ii}/k_d$
55	1,38*	0,34 ± 0,08	0,25	85	62,2*	17,4 ± 2,4	0,28
65	5,5 *	1,17 ± 0,20	0,20	90	186*	31,2 ± 0,2	0,17
70	9,6	3,5 ± 0,6	0,37	100	316	95,8 ± 2,2	0,30
75	19,8	3,8 ± 0,9	0,19	110	1030*	369 ± 1,0	0,37
80	36,1 *	11,5 ± 0,8	0,32	110	960**		

* Значения k_d , рассчитанные экстраполяцией. ** Значение k_d , определенное по нашему методу [3].

приведены усредненные данные по 6—12 экспериментальным значениям при различных $[I_0]$ и Γ в указанных пределах, причем каждый раз производилось 2—4 измерения при одинаковых $[I_0]$ и Γ .

Значения k_i в табл. 1—3 рассчитаны в предположении, что распад инициаторов происходит по мономолекулярному механизму. Как известно, в некоторых растворителях наряду с мономолекулярным наблюдается также цепной распад инициаторов. Независимость полученных значений k_i от $[I_0]$ показывает, что в наших условиях не происходит цепного распада и имеет место лишь мономолекулярный процесс. Дополнительным подтверждением этого является линейный характер зависимости $\lg k_i$ от $1/T$ (см. рисунок).

Так как энергия активации цепного распада инициаторов ниже, чем мономолекулярного [7, 8], то при наличии двух одновременных процессов наблюдалось бы отклонение от аррениусской зависимости. Полученные значения энергии активации инициирования также совпадают с энергией активации мономолекулярного распада соответствующих инициаторов (табл. 4).

В отличие от наших результатов, в работах [9—12], где исследовался распад ПБ в некоторых линейных полимерах с $\Gamma = 100\%$, был обнаружен наряду с мономолекулярным также цепной механизм распада. Однако ПЭА-стекла существенно отличаются от этих систем наличием значительного количества винильных двойных связей, так как в наших опытах $\Gamma \leqslant 70\%$. Известно, что незначительная добавка соединений, содержащих двойные связи (например, метилметакрилата), к инертному растворителю (бензол) полностью подавляет цепной распад ПБ [13]. Полученный нами результат показывает, что в присутствии винильных двойных связей (непрореагировавшие метакрильные группы ПЭА) цепной распад подавляется и в твердой фазе.

Ранее было показано, что распад изученных нами инициаторов в среде жидкого ПЭА протекает с той же скоростью, что и в бензоле [14]. Поэтому полученные значения k_i сопоставлены в табл. 1—3 с имеющимися в литературе [4—6] значениями k_d для распада тех же инициаторов в бензоле. Там же приведены значения эффективности инициирования $f = k_i/k_d$. Величины $f = 0,2—0,4$ для перекисных инициаторов лишь немногим меньше теоретического значения $f = 0,5$, полученного для жидкой фазы на основе теории «клеточного эффекта». Найденные значения f находятся в противоречии с диффузионным механизмом выхода радикала инициатора из клетки. При полимеризации ПЭА от $\Gamma = 0\%$ до

Таблица 2
Инициатор ДПД (1—4 вес. %)

Температура, °С	$k_d \cdot 10^6$, сек ⁻¹ (в бензоле) [5]	$k_i \cdot 10^6$, сек ⁻¹ (в МВ)	$f = k_i/k_d$
35	0,66*	$0,225 \pm 0,12$	0,34
45	4,15	$1,15 \pm 0,40$	0,28
55	16,3	$6,01 \pm 2,50$	0,37
65	69,2	$26,2 \pm 14$	0,38

* Значение k_d рассчитанное экстраполяцией.

Таблица 3
Инициатор ДАК (4 вес. %)

Температура, °С	$k_d \cdot 10^6$, сек ⁻¹ (в бензоле) [6]	$k_i \cdot 10^6$, сек ⁻¹ (в МВ)	$f = k_i/k_d$
80	155	—	—
90	627	$31,8 \pm 4$	0,048
100	2000	69 ± 11	0,035

Таблица 4
Энергии активации и предэкспоненты инициирования и распада для ПБ и ДПД

Инициатор	Константы	$\lg Z$	E , ккал/моль
ПБ	k_i	$1,1 \cdot 10^{14}$	30,0
	k_d	$4,3 \cdot 10^{13}$	29,9
ДПД	k_i	$2,5 \cdot 10^{18}$	29,7
	k_d	$10 \cdot 10^{18}$	29,8

$\Gamma = 40-70\%$ вязкость системы возрастает на 10–12 порядков; если принять диффузионный механизм выхода радикала из «клетки», следовало бы ожидать резкого уменьшения f в стеклованных ПЭА. Незначительное уменьшение эффективности инициирования при резком увеличении вязкости заставляет нас, как это было ранее сделано Хаазом [15, 16], предположить радикально-акцепторный механизм выхода радикала инициатора из клетки. По этому механизму образующиеся при распаде молекулы инициатора радикалы реагируют со стенками «клетки», состоящими из полимерных молекул, с образованием макрорадикалов, стабилизированных полимерной матрицей.

Эффективность инициирования неперекисным инициатором ДАК (табл. 3) значительно меньше ($f = 0,05 - 0,035$), чем для перекисных инициаторов. В жидкой фазе наблюдается обратное соотношение: $f = 0,6 - 0,8$ для ДАК, в то время как для перекисных инициаторов $f = 0,4 - 0,5$. Эта особенность становится понятной, если учесть, что в жидкой фазе f определяется скоростью диффузии радикала из клетки. Распад ДАК происходит с образованием двух изобутиронитрильных радикалов $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$, разделенных нейтральной молекулой азота [17], которая, по-видимому, затрудняет первичную рекомбинацию.

При распаде перекисей образуются

лишь два радикала $\text{R}-\overset{\text{O}}{\text{C}}=\text{O}$, не имеющие препятствий для первичной рекомбинации. Такое предположение позволяет объяснить повышенное, по сравнению с теоретическим ($f = 0,5$), значение $f = 0,8$ для АБН в жидкой фазе.

В случае радикально-акцепторного механизма выхода радикала из клетки эффективность инициирования определяется, при прочих равных условиях, реакционной способностью инициирующего радикала. Сопоставление эффективностей инициирования приводит к выводу, что реакционная способ-

ность перекисного радикала $\text{R}-\overset{\text{O}^{\cdot}}{\text{C}}=\text{O}$

выше, чем изобутиронитрильного радикала $(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{N}$. К сожалению, разработанный нами метод не позволяет выяснить детальный механизм первичного акта акцептирования: происходит ли при этом непосредственное взаимодействие инициирующего радикала с двойной связью или этому процессу предшествует ряд других стадий, так как примененным методом ЭПР фиксируется лишь конечный продукт — стабилизированный полимерной матрицей радикал, которому приписывается структура $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COOR}$ [18].

Как видно из табл. 4, энергии активации инициирования для перекисных инициаторов практически совпадают с энергиями активаций распада соответствующих перекисей в бензоле, а предэкспоненты меньше примерно в 2,5 раза.

Эти результаты представляются вполне разумными, если принять во внимание, что энергия активации взаимодействия радикал — акцептор незначительна по сравнению с энергией активации распада инициаторов, а различия в предэкспонентах обусловлены несколько пониженной эффективностью инициирования в твердой фазе.

Ранее были опубликованы данные [8, 16], согласно которым энергия активации распада ПБ в полистироле и поливинилхлориде увеличивается на 8–10 ккал/моль при переходе от интервала температур выше T_c (где E имеет то же значение, что и в бензole) к температурам ниже T_c . Изучаемые нами трехмерные полимеры ПЭА неплавки, и понятие T_c к ним вообще неприменимо; но по своим физическим свойствам ПЭА-стекла скорее ближе к застеклованным линейным полимерам, чем к полимерам в высокоэластичном состоянии. Все же в ПЭА-стекле E имеет то же значение, что и в жидкой фазе.

Нормальную величину энергии активации в нашем случае можно объяснить наличием эффективных акцепторов свободных радикалов (не прореагировавшие метакрильные группы ПЭА). С другой стороны, к интерпретации цитированных выше работ нужно отнестись с осторожностью, так как измерения E производились в них в интервале температур вблизи T_c , где возможно наличие так называемого компенсационного эффекта (КЭФ) [19]. Сущность КЭФ заключается в линейной зависимости логарифма предэкспонента $\lg Z$, вычисленного по уравнению

$$k = Z \exp[-E/RT] \quad (1)$$

от энергии активации

$$\lg Z = A + BE. \quad (2)$$

Общая теория КЭФ до настоящего времени не разработана [20], но наличие КЭФ указывает, что уравнение (1) не выполняется (процесс проходит по более сложному механизму), а вычисленные по (1) величины $\lg Z$ и E являются «эффективными константами».

Произведенный нами анализ работ [8, 16] показал, что для найденных там величин E и $\lg Z$ выполняется зависимость (2) с параметрами $A = -5,1$ и $B = 0,62$ моль/ккал.

Разумеется, что без дополнительных предположений о детальном механизме распада перекисей в таких системах результаты работ [8, 16] не сопоставимы с нашими данными, полученными в условиях, когда КЭФ не удалось обнаружить.

Выводы

1. По описанной ранее методике измерены константы скорости инициирования в полизифирокрилатных стеклах с $\Gamma = 40\text{--}70\%$ для трех инициаторов (перекись бензоила, дициклогексилдиоксиликарбонат, динитрил азоизомасляной кислоты) в интервале концентрации 1–4 вес. %.

2. Показано, что в указанном интервале k_i не зависит от глубины превращения ПЭА и концентрации инициатора, что свидетельствует о одномолекулярном механизме распада инициаторов в не полностью отверженых ПЭА-стеклах с остаточными двойными связями.

3. Найдено, что энергии активации инициирования исследованными органическими перекисями совпадают с энергиями активаций распада соответствующих инициаторов в бензole; предэкспоненты инициирования меньше предэкспонента распада примерно в 2,5 раза.

4. Эффективность инициирования перекисными инициаторами составляет $\sim 0,3$, что лишь немногим меньше теоретического значения 0,5 для жидкой фазы. Эффективность инициирования динитрилом азоизомасляной кислоты примерно в десять раз меньше.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
29 VII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Г. В. Королев, Т. Я. Кефели, Хим. пром-сть, **12**, 12, 1962.
2. Г. В. Королев, Н. Н. Творогов, Высокомолек. соед., **6**, 1006, 1964.
3. Г. В. Королев, Б. Р. Смирнов, Высокомолек. соед., **6**, 1140, 1964.
4. P. Hartmann, H. Sellers, D. Turnball, J. Amer. Chem. Soc., **69**, 2416, 1947.

5. Г. А. Разуваев, Л. О. Терман, В. Р. Лихтеров, В. С. Этлис, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция II, стр. 53.
 6. V. van Hook, A. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 779, 1958.
 7. K. Nogaki, P. Bartlett, J. Amer. Chem. Soc., **68**, 1686, 1946.
 8. H. Natas, J. Polymer Sci., **55**, 33, 1961.
 9. Р. Радо, М. Лазар, Высокомолек. соед., **3**, 310, 1961.
 10. Р. Радо, Д. Шимункова, Высокомолек. соед., **3**, 1277, 1961.
 11. Р. Радо, Высокомолек. соед., **4**, 1746, 1962.
 12. Р. Радо, Д. Шимункова, Л. Малек, Высокомолек. соед., **4**, 304, 1962.
 13. Х. С. Багдасарьян, Р. И. Милютинская, Ж. физ. химии, **27**, 420, 1952.
 14. Г. В. Королев, А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Высокомолек. соед., **4**, 1521, 1962.
 15. H. Natas, J. Polymer Sci., **39**, 493, 1959.
 16. H. Natas, J. Polymer Sci., **54**, 287, 1961.
 17. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1960.
 18. Д. Инграм, Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, Изд. ин. лит., 1961.
 19. Я. С. Лебедев, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, **1**, 496, 1960.
 20. С. З. Рогинский, Ю. А. Хаит, Докл. АН СССР, **130**, 366, 1960.
-

POLYMERIZATION IN HIGHLY VISCOUS MEDIA AND THREE DIMENSIONAL POLYMERIZATION

**VIII. DETERMINATION OF THE INITIATION RATE CONSTANTS OF THE RADICAL
POLYMERIZATION IN NOT FULLY SET DIMETHACRYLATEBUTYLENE GLYCOL IN THE
PRESENCE OF SOME PEROXIDE AND AZO INITIATORS**

G. V. Korolev, B. R. Smirnov, S. G. Bashkirova, A. A. Berlin

Summary

The initiation rate constants k_i in not fully set dimethacrylatebutyleneglycol ($G = 40 - 70\%$) for three initiators: benzoyl peroxide (BP), dicyclohexylperoxydicarbonate (DPD) and azobisisobutyronitrile (AN) in the concentration range 1–4% by weight have been determined by a method described earlier. Under the experimental conditions k_i is independent of the degree of conversion of the polymer and the initial concentration of initiator. The decomposition of the initiators proceeds by a monomolecular mechanism, the activation energy of initiation coinciding with the activation energy of decomposition of the corresponding initiators in benzene while the pre-exponential factor is ~ 2.5 times lower. The initiating efficiency of BP and DPD is about 0.3, whereas for AN it is about 0.03. The results have been interpreted on the assumption of a radical acceptor mechanism of initiating radical liberation from the «cage».