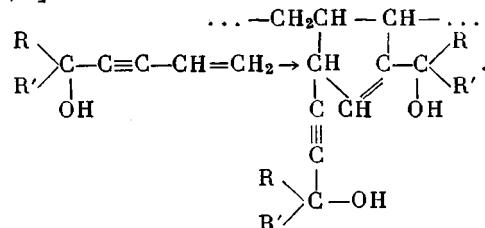


УДК 66.095.26+678.76

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРЕТИЧНЫХ ВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛОВ *

С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, Ф. С. Киноян

До последнего времени в литературе было укоренено мнение о том, что полимеризация винилэтинилкарбинолов протекает по ступенчатому механизму и приводит к образованию первичных низкомолекулярных олигомеров, которые сшиваются и превращаются в конечные нерастворимые трехмерные полимеры в виде стекловидных масс [1]. В ряде работ было показано, что, в противоположность имеющемуся в литературе мнению, полимеризация винилэтинилкарбинолов как самоизвольная, так и в присутствии радикальных инициаторов протекает по цепному механизму с образованием высокомолекулярных линейных полимеров, которые не сшиваются и совершенно устойчивы на воздухе даже при нагревании [2–4]. Согласно предложенному механизму, полимерное звено образуется циклизацией двух молекул мономера с участием свободного радикала и содержит по одной несопряженной двойной (в пятичленном кольце) и тройной связи [5, 6]:



В настоящей работе нами исследована кинетика радикальной полимеризации винилэтинилкарбинолов с целью количественной оценки их реакционной способности в зависимости от химического строения.

В качестве объекта исследований мы выбрали третичные винилэтинилкарбиноны — диметилвинилэтинилкарбинол (ДМВЭК), метилэтиливинилэтинилкарбинол (МЭВЭК), диэтиловинилэтинилкарбинол (ДЭВЭК) и метил-трет.бутиловинилэтинилкарбинол (МБВЭК), синтез которых осуществлялся по прописям Назарова и сотрудников [7]. Мономеры, очищенные двукратной перегонкой в вакууме в токе азота, имели следующие константы (табл. 1).

Полимеризацию осуществляли в массе в присутствии очищенной перекиси бензоила (ПБ). Измерение скорости и выделение продуктов полимеризации проводили как описано ранее для ДМВЭК [6]. Молекулярный вес полимеров определяли из характеристической вязкости по формуле [3,6]: $[\eta] = 1.99 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.66}$.

* 38-е сообщение из серии «Исследование в области циклической полимеризации и сополимеризации».

Результаты полимеризации при 60, 70 и 80° в присутствии 0,5 мол. % ПБ (от мономера) приведены на рис. 1.

Воспользовавшись тем, что радикальная полимеризация изученных мономеров в массе до глубины превращения ~30—50% протекает с по-

Таблица 1

Винилэтинилкарбинолы

| Мономер | | | | |
|--|----------------------|------------------|------------|------------|
| Формула | сокращенное название | т. кип., °C (мм) | n_D^{20} | d_4^{20} |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ | ДМВЭК | 51—52 (10) | 1,4750 | 0,8916 |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$ | МЭВЭК | 64—65 (10) | 1,4758 | 0,8903 |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | ДЭВЭК | 75—76 (12) | 1,4768 | 0,8875 |
| $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{O}(\text{CH}_3)_3$ | МБВЭК | 72—73 (10) | 1,4765 | 0,8874 |

стоянной скоростью (стационарно), для полной характеристики реакционной способности мы сопоставили кинетические кривые при сравнительно глубокой степени полимеризации (рис. 1).

Ранее на примере ДМВЭК нами было установлено, что скорость полимеризации (v) пропорциональна концентрации мономера ($[M]$) в первой степени и корню квадратному из концентрации инициатора ($[I]$); при этом скорость инициирования ($v_{\text{ин}}$) не зависит от концентрации мономера [6]

$$v = k \cdot [I^{1/2}] \cdot [M] = k_{\text{ин}}^{1/2} \cdot k_p / k_o^{1/2} \cdot [I^{1/2}] \cdot [M] = v_{\text{ин}}^{1/2} \cdot k_p / k_o^{1/2} \cdot [M], \quad (1)$$

где k — эффективная константа скорости полимеризации, $k_{\text{ин}}$, k_p , k_o — константы скоростей инициирования, роста и обрыва цепей.

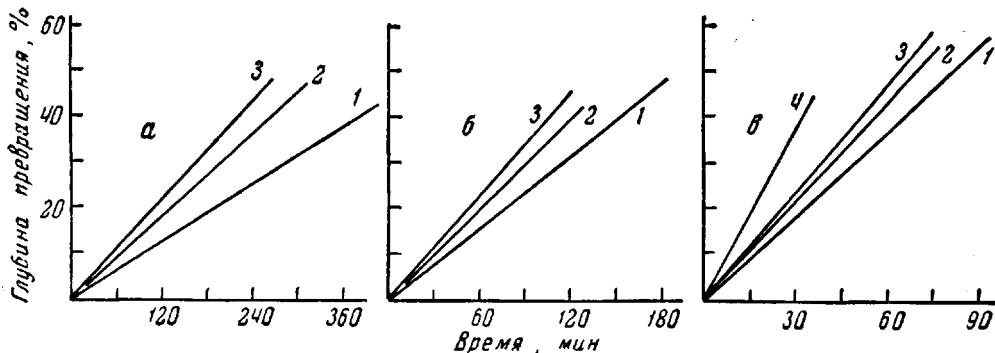


Рис. 1. Кинетика полимеризации третичных винилэтинилкарбинолов в массе в присутствии 0,5 мол. % ПБ (от мономера):

а — при 60°; б — при 70°; в — при 80°; 1 — ДМВЭК, 2 — МЭВЭК, 3 — ДЭВЭК, 4 — МБВЭК

Как известно, важной характеристикой полимеризационных процессов является величина $k_p / k_o^{1/2}$; при одинаковых скоростях инициирования скорость полимеризации различных мономеров пропорциональна этому отношению. Скорость инициирования, необходимая для определения $k_p / k_o^{1/2}$, была рассчитана на основе соотношения (1) по известному уравнению [8]

$$v_{\text{ин}} = 2 k_{\text{расп}} \cdot f \cdot [I], \quad (2)$$

где $k_{\text{расп}}$ — константа распада инициатора, f — эффективность инициирования.

Константу скорости распада перекиси бензоила при различных температурах вычисляли * по формуле [8]:

$$k_{\text{расп}} = 1,18 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-30000 / RT). \quad (3)$$

Эффективность инициирования для ПБ обычно близка к единице [8].

Таблица 2

Полимеризация винилэтинилкарбинолов в массе
(Концентрация ПБ 0,5 мол. % от мономера)

| Мономер | [M], моль/л | [I]·10 ⁴ , моль/л | Темпера- тура, °C | v·10 ⁴ , моль/л· сек | v _{ин} ·10 ⁸ , моль/л· сек | k·10 ⁴ , л/моль· сек | k _p /k ₀ ^{1/2} · 10 ⁴ | k _{ин} ·10 ⁶ , сек ⁻¹ | Мол. вес полимера M·10 ⁻³ |
|---------|----------------|---------------------------------|----------------------|---------------------------------------|--|---------------------------------------|--|---|--|
| ДМВЭВ | 8,11 | 4,05 | 60 | 1,40 | 18,59 | 0,858 | 4,00 | 0,459 | 141,6 |
| | | | 70 | 3,57 | 69,77 | 2,190 | 5,27 | 1,722 | — |
| МЭВЭК | 7,22 | 3,59 | 60 | 1,81 | 16,48 | 5,070 | 6,54 | 5,987 | 82,6 |
| | | | 70 | 3,92 | 61,93 | 1,325 | 6,18 | 0,459 | 226,0 |
| ДЭВЭК | 6,42 | 3,14 | 60 | 1,86 | 14,41 | 1,640 | 6,360 | 8,22 | 105,0 |
| | | | 70 | 4,08 | 54,17 | 3,580 | 8,63 | 5,988 | 328,1 |
| МВЭК | 5,86 | 2,64 | 60 | 8,70 | 215,0 | 7,63 | 0,458 | — | — |
| | | | 70 | 12,77 | 188,0 | 7,120 | 9,20 | 5,987 | — |
| | | | 80 | 12,77 | 158,1 | 13,41 | 17,33 | 5,988 | 173,0* |

* При 60° молекулярный вес составляет 402 · 10³.

Если принять f равным 0,95 и воспользоваться опытными данными о скорости полимеризации, то в результате вычисления по уравнениям (1) — (3) получаем значения, приведенные в табл. 2.

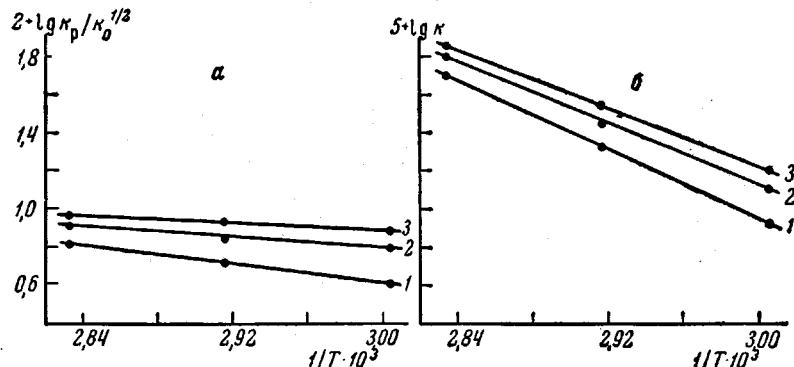


Рис. 2. Зависимость $\lg k_p / k_0^{1/2}$ (а) и $\lg k$ (б) от $1/T$:
1 — ДМВЭК, 2 — МЭВЭК, 3 — ДЭВЭК

Выражая отношение констант скоростей при помощи уравнения Аррениуса, получим

$$\frac{k_p}{k_0^{1/2}} = \frac{A_p}{A_0^{1/2}} \cdot \exp\left(-\frac{E_p - E_0/2}{RT}\right), \quad (4)$$

где A_p и A_0 — предэкспоненциальные множители, а E_p и E_0 — энергии активации элементарных реакций роста и обрыва цепей.

Из зависимости $\lg k_p / k_0^{1/2}$ от $1/T$, изображенной на рис. 2, были определены значения $E_p - E_0/2$ и $A_p/A_0^{1/2}$, величины которых для каждого мономера приведены в табл. 3. С целью проверки достоверности получен-

* $k_{\text{расп}}$ ПБ при 60, 70 и 80° составляет $2,416 \cdot 10^{-6}$, $9,08 \cdot 10^{-6}$ и $31,52 \cdot 10^{-6}$ сек⁻¹ соответственно.

ных результатов разность энергии активации роста и обрыва ($E_p - E_o / 2$) была рассчитана также по другому уравнению [8]:

$$E = \frac{1}{2}E_{ин} + (E_p - \frac{1}{2}E_o), \quad (5)$$

где E — эффективная энергия активации, $E_{ин}$ — энергия активации реакции инициирования, что для ПБ составляет ~ 30 ккал/моль [8].

На рис. 2 представлена зависимость $\lg k$ от $1/T$, из которой вычислена эффективная энергия активации процесса полимеризации исследуемых мономеров. Рассчитанные таким путем значения $E_p - E_o / 2$, как видно из табл. 3, имеют хорошую сходимость с полученными даними.

Таблица 3

Энергия активации

| Мономер | $E, \text{ ккал/моль}$ | $E_p - E_{0/2}, \text{ ккал/моль}$ | | $A_p/A_o^{1/2}$ |
|---------|------------------------|------------------------------------|------------------|-----------------|
| | | по уравнению (4) | по уравнению (5) | |
| ДМВЭК | 20,4 | 5,38 | 5,40 | 143,7 |
| МЭВЭК | 18,7 | 3,66 | 3,67 | 15,4 |
| ДЭВЭК | 16,8 | 1,73 | 1,80 | 1,2 |

повышается. Этот вывод подтверждается также вычисленными значениями энергии активации, причем значения $k_p / k_o^{1/2}$ гораздо сильнее зависят от стерических факторов ($A_p / A_o^{1/2}$), чем от энергии активации ($E_p - E_o / 2$).

Повышение отношения констант скоростей $k_p / k_o^{1/2}$ в гомологическом ряду винилэтилилкарбинолов, как видно из табл. 1, приводит к увеличению молекулярного веса полимеров этого ряда. Молекулярный вес образующихся полимерных молекул непосредственно связан с элементарными реакциями процесса полимеризации; если полимеризация протекает в массе, то в начальной стадии реакции передача цепи происходит только через мономер, и в этом случае зависимость коэффициента полимеризации (\bar{P}) от скорости можно выразить уравнением * [8]:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{0,5(1+\lambda)k_o}{k_p^2} \cdot \frac{v}{[M]^2} + \frac{k_m}{k_p}.$$

На примере ДМВЭК были определены: λ — доля реакции диспропорционирования при бимолекулярном обрыве цепей и отношение k_m / k_p — константа передачи цепи через мономер. С этой целью полимеризацию ДМВЭК проводили до небольшой глубины превращения ($\sim 10\%$). Результаты опытов приведены в табл. 4. На основании линейной зависимости $1/\bar{P}$ от $v / [M]^2$ из уравнения (6) графическим способом (см. рис. 3) были определены λ и k_m / k_p , величины которых равны 0,88 и 0,0005 соответственно. Таким образом, бимолекулярный обрыв винилэтилилкарбинолов (ДМВЭК) происходит главным образом в результате диспропорционирования; значительная часть передачи цепи через молекулы мономера, по-видимому, происходит с участием гидроксильного водорода винилэтилилкарбинолов.

Выше было отмечено, что в гомологическом ряду третичных винилэтилилкарбинолов по реакционной способности наблюдается аномальный

Таблица 4
Полимеризация ДМВЭК в блоке
при 60°
($[M] = 8,11 \text{ моль/л}$)

| $[I] \cdot 10^4, \text{ моль/л}$ | $v \cdot 10^5, \text{ моль/л} \cdot \text{сек}$ | Мол. вес полимера | $1/\bar{P} \cdot 10^3$ | $k_m/k_p \cdot 10^3$ |
|----------------------------------|---|-------------------|------------------------|----------------------|
| 8,1 | 1,84 | 375000 | 0,59 | |
| 40,5 | 4,18 | 251600 | 0,87 | |
| 111,6 | 7,68 | 196900 | 1,11 | |
| 162,1 | 9,55 | 173000 | 1,27 | 0,50 |
| 384,0 | 15,73 | 125000 | 1,76 | |
| 537,0 | 19,03 | 108900 | 2,02 | |
| 691,3 | 21,80 | 101000 | 2,18 | |

* Рассчитан с учетом образования полимерного звена из двух молекул мономера.

* Прямолинейная зависимость $1/\bar{P}$ от v при полимеризации ДМВЭК не нарушается; следовательно, передачей цепи через инициатор (ПБ) можно пренебречь.

порядок: МБВЭК > ДЭВЭК > МЭВЭК > ДМВЭК и способность к полимеризации тем больше, чем сильнее стерические препятствия алкильных групп мономеров. Причина столь странного поведения, по-видимому, связана с природой самих мономеров, гидроксильные группы которых способны образовывать межмолекулярные водородные связи. Подтверждением нашего предположения является нормальный порядок скорости полимеризации эфиров (простых и сложных) третичных винилэтинилкарбинолов, молекулы которых не способны ассоциироваться посредством водородных связей [9].

Для количественной характеристики влияния водородных связей на способность к полимеризации мы исследовали ИК-спектры поглощения мономерных ДМВЭК, ДЭВЭК и МБВЭК в области гидроксильной группы. Измерения вели на дифрактометре ИКС-14 в растворе в CCl_4 при концентрации мономера 0,2 моль/л в кювете толщиной 9 мм при 23, 45 и 65°. Ассоциированная связь О—Н...О проявляется в виде характерной широкой полосы в области 3250—3500 cm^{-1} ; при этом по мере уменьшения пространственного эффекта алкильных групп мономеров интенсивность поглощения ассоциированных OH-групп смещается в область более низких частот. По интегральной интенсивности поглощения ассоциированных OH-групп указанные мономеры образуют ряд: ДМВЭК > ДЭВЭК > МБВЭК. Относительные количества ассоциированных молекул винилэтинилкарбинолов по сравнению с таковыми ДМВЭК при различных температурах приведены в табл. 5.

Таблица 5
Относительные количества ассоциированных молекул винилэтинилкарбинолов (в %) по сравнению с ДМВЭК *

| Мономер | Температура, °С | | |
|---------|-----------------|------|------|
| | 23 | 45 | 65 |
| ДМВЭК | 100 | 100 | 100 |
| ДЭВЭК | 52,6 | 54,7 | 66,1 |
| МБВЭК | 38,6 | 41,8 | 54,9 |

* Интегральная интенсивность поглощения ассоциированных OH-групп ДМВЭК принимается равной 100%.

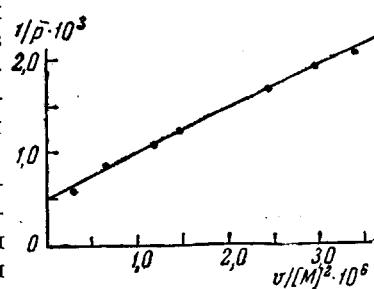


Рис. 3. Зависимость $1 / P$ от $v / [M]^2$ при полимеризации ДМВЭК в массе при 60°

Таблица 6
Скорость полимеризации ДМВЭК и МБВЭК в присутствии ПБ при 80°

| Условия полимеризации | [M], моль/л | [I], моль/л | $v \cdot 10^6$, моль/л·сек | |
|-----------------------|-------------|-------------|-----------------------------|-------|
| | | | ДМВЭК | МБВЭК |
| В блоке * | — | — | 82,7 | 127,7 |
| В растворе в метаноле | 3,81 | 0,0172 | 19,0 | 23,4 |
| То же | 0,4 | 0,01 | 0,50 | 0,55 |
| » | 0,2 | 0,01 | 0,242 | 0,231 |

* Концентрация инициатора 0,5 мол. % (от мономера).

При сопоставлении полученных данных видно, что имеется прямая связь между реакционной способностью мономеров и наличием ассоциации силами водородной связи; чем больше молекулы мономеров ассоциированы, тем ниже их способность к полимеризации. Вполне вероятно, что увеличение объема алкильных остатков из-за увеличившегося пространственного эффекта приводит к уменьшению ассоциации посредством водородных связей, и тем самым мономерные молекулы приобретают возможность легче дифундировать к растущим радикалам. Известно, что при разбавлении межмолекулярные водородные связи легко разрушаются, и при этом можно было ожидать изменения порядка расположения мономеров по скорости полимеризации. Действительно, как видно из табл. 6, уже при кон-

центрации мономеров 0,2 моль/л ДМВЭК полимеризуется быстрее, чем МБВЭК.

Другой отличительной особенностью блочной полимеризации винилэтинилкарбинолов, по сравнению с некоторыми обычными винильными мономерами, является отсутствие самоускорения (гель-эффекта) до большой глубины превращения (60—80%) [3,6]. Подтверждением этого является незначительное изменение \bar{P} и $k_p / k_o^{1/2}$ от глубины полимеризации. Отсутствие гель-эффекта, очевидно, также связано с наличием водородных связей: по мере накопления полимера в системе вязкость среды возрастает, и вследствие ассоциации мономерных молекул и полимерных радикалов уменьшается как k_o , так и k_p . Этим можно объяснить недостижимость 100%-ной глубины полимеризации винилэтинилкарбинолов и плавный ход их кинетических кривых.

Выводы

1. Изучена кинетика циклической полимеризации диметил-, метилэтил-, диэтил- и метил-трет.бутилвинилэтинилкарбинолов в присутствии перекиси бензоила при 60, 70 и 80°.
2. Рассчитаны величины $k_p / k_o^{1/2}$ и k_{in} при различных температурах и определены значения E и $(E_p - E_o / 2)$.
3. На примере диметилвинилэтинилкарбинола определены λ и k_m / k_p .
4. Показано, что способность к полимеризации повышается по мере увеличения объема алкильных групп мономеров.
5. Выяснено, что аномальность порядка полимеризации и отсутствие гель-эффекта до большой глубины превращения связаны с наличием водородных связей.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступила в редакцию
20 VII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, Л. Н. Терехова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1950, 66.
2. С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, Э. Ц. Геворкян, Авт. свид. 155605, 155606, 1961; Бюлл. изобретений, 1963, № 13.
3. С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, Отд. хим. н., 16, 571, 1963; 17, 319, 1964.
4. С. Г. Мацоян, Альб. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, Отд. хим. н., 18, 60, 1965.
5. С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, 15, 405, 1962; 16, 347, 1963.
6. С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, Высокомолек. соед., 6, 945, 1964.
7. И. Н. Назаров, Избранные труды, Изд. АН СССР, М., 1961.
8. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 14, 17, 29, 41, 107.
9. С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, Отд. хим. н., 17, 329, 1964.

POLYMERIZATION KINETICS OF TERTIARY VINYLETHINYLCARBINOLS

S. G. Matsoyan, N. M. Morlyan, F. S. Kinoyan

Summary

The bulk polymerization kinetics of dimethylvinylethinylicarbinol, methylethylvinylethinylicarbinol, diethylvinylethinylicarbinol and methyl-tert.butylvinylethylcarbinol at 60, 70 and 80° in the presence of benzoyl peroxide have been investigated. The ratios of the rate constants of chain growth and termination $k_p / k_o^{1/2}$ and the rate constant of initiation k_{in} for various temperatures have been calculated and the values of the activation energy (apparent) and of $E_p - 1/2E_o$ have been determined. The share of the disproportionation reaction in the bimolecular chain termination and the values of the rate constant for chain transfer to the monomer k_m / k_p have been determined on the example of dimethylvinylethylcarbinol. It has been shown that polymerizability in the homologous series of vinylthinylicarbinols increases with increase in bulkiness of the alkyl residues of the monomers. It has been found that the anomaly in the polymerizability order and the absence of a gel effect is due to the presence of hydrogen bonding.