

УДК 541.64:547.36

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИВИНИЛЬНЫХ ЭФИРОВ
ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Г. Н. Фрейдлин, К. А. Солов

Дивинильные эфиры дикарбоновых кислот (ДВЭ) могут быть использованы в производстве стеклопластиков некоторых полиэфирных смол [1, 2], а также в качестве сшивящих агентов при сополимеризации их с винильными мономерами.

Полимеризация ДВЭ в литературе не описана. Есть упоминание о получении нерастворимого полимера дивиниладипата [3] и его сополимеризации с винилацетатом [4]. Данная работа посвящена исследованию полимеризации ДВЭ.

Экспериментальная часть

ДВЭ: дивинилглутарат (ДВГ), дивиниладипат (ДВА), дивинилсуберат (ДВС), дивинилазелайнат (ДВАЗ) и дивинилсебацинат (ДВСБ) очищали многократной вакуумной перегонкой. Чистоту продуктов определяли по бромному числу и анализировали на хроматографе ЛХМ-7А.

Перекись бензоила (ПБ) переосаждали из хлороформа этанолом и хранили под этанолом. Перед употреблением высушивали.

Этилацетат с т. кип. 75—76°, специально очищенный, использовали в качестве растворителя.

Дилатометрическая методика исследования кинетики полимеризации приведена в [5].

Определение ненасыщенности в полимере вели электрометрическим титрованием бромид-броматным раствором.

Предварительными опытами было установлено, что при достижении степени конверсии мономера 20—25% для всех исследованных мономеров происходит мгновенное превращение оставшегося мономера в нерастворимый и не имеющий двойных связей полимер.

Полученный нерастворимый полимер не является ω -полимером, так как не ускоряет реакцию полимеризации [6].

Результаты и их обсуждение

Исследовали зависимость скорости полимеризации ДВЭ от концентрации инициатора, мономера и температуры. На рис. 1 приведены характерные кинетические кривые полимеризации в зависимости от концентрации перекиси бензоила и мономера.

По логарифмической зависимости скорости полимеризации от логарифма концентрации инициатора и мономера определены кинетические порядки реакции по инициатору (0,5) и мономеру (1,5—1,6). Завышенное значение порядка реакции по мономеру, очевидно, объясняется участием мономера и растворителя (этилацетата) в реакциях передачи цепи, отмеченной нами ранее для замещенных винильных эфиров дикарбоновых кислот [5].

Зависимость скорости полимеризации от обратного значения температуры подчиняется уравнению Аррениуса, экспериментальные значения энергии активации приведены в таблице.

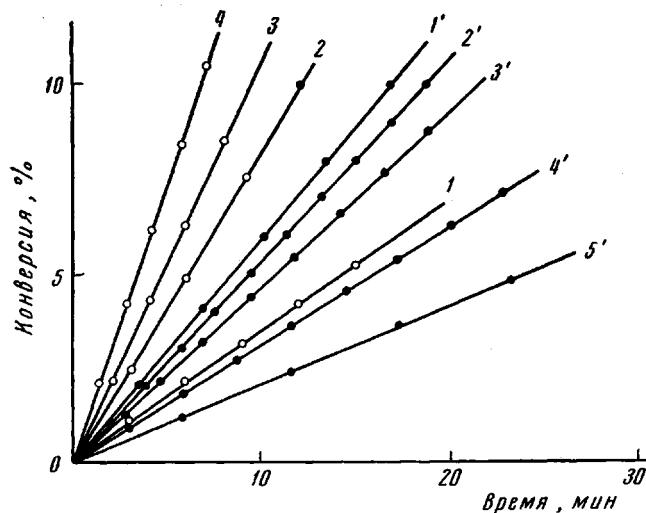


Рис. 1. Зависимость выхода полимера во времени для ДВГ (1—4) и ДВАз (1'—5') при $[ДВГ] = 5,69 \text{ моль/л}$; $[ПБ] \cdot 10^2 = 0,216$ (1); $0,433$ (2); $0,866$ (3); $2,165$ (4) и $2,907 \text{ моль/л}$ (1—5'); $[ДВАз] = 3,7$ (1'); $3,27$ (2'); $2,83$ (3'); $2,40$ (4') и $1,98 \text{ моль/л}$ (5')

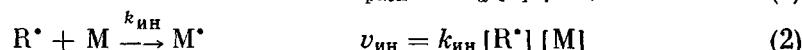
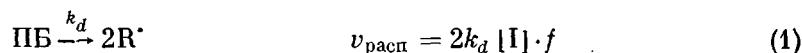
Полимер, полученный при низких степенях конверсии, хорошо растворим в обычных органических растворителях, кроме спирта и петролейного эфира. В многократно переосажденном и высушенном полимере остаточная ненасыщенность составляет 0,22 вместо расчетной ненасыщенности 0,5 для линейного полимера ДВЭ в случае его полимеризации по одной винильной группе. Отклонение ненасыщенности растворимого полимера от расчетной и быстрая полимеризация после достижения определенной глубины конверсии мономера с образованием неактивного не-

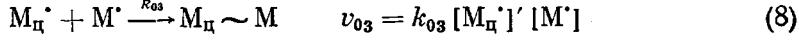
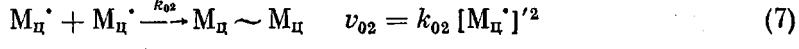
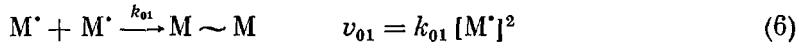
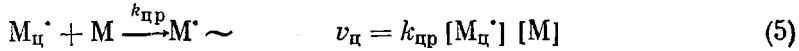
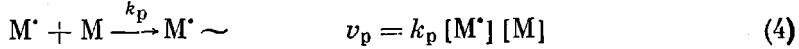
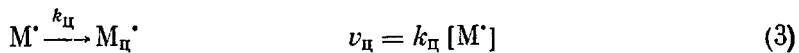
Кинетические параметры полимеризации ДВЭ при 70°

Мономер	$k_p/k_0^{0,5}$, ($\text{л}/\text{моль} \cdot \text{сек}^{0,5}$)	$k_{\text{ц}}/k_0^{0,5}$, ($\text{моль}/\text{л} \cdot \text{сек}^{0,5}$)	$k_{\text{ц}}/k_p$, моль/л	E_a , ккал/моль
ДВГ	0,37	0,091	0,24	22,4
ДВА	0,32	0,0513	0,16	23,4
ДВС	0,27	0,048	0,175	25,6
ДВАз	0,259	0,047	0,18	26,5
ДВСб	0,099	0,034	0,344	27,8

растворимого полимера позволяют отнести полимеризацию ДВЭ к циклической, отмеченной ранее для диаллиловых эфиров дикарбоновых кислот [7—9].

В процессе полимеризации ДВЭ образуются радикалы линейного и циклического строения. Принимая, что скорости инициирования линейным и циклическим радикалом одинаковы и что преимущественно протекает квадратичный обрыв цепи, могут быть получены следующие кинетические уравнения:





$$v_0 = v_{01} + v_{02} + v_{03} = k_0 [M^{\cdot}]^2$$

$$k_0 = ak_{01} + bk_{02} + ck_{03},$$

где $v_{\text{расп}}$ — скорость распада ПБ, $v_{\text{и}}$, v_p , $v_{\text{и}p}$, v_0 — скорость инициирования, циклизации, роста цепи за счет циклического радикала, обрыва цепи соответственно, $k_{\text{расп}}$, $k_{\text{и}}$, $k_{\text{и}p}$, k_p , $k_{\text{и}p}$, k_0 — константы скорости, так как $[R^{\cdot}] = \frac{2k_{\text{расп}}[I]f}{k_{\text{и}}[M]}$ (I), в стационарных условиях

$$[M^{\cdot}] = \left(\frac{2k_{\text{расп}}[I]f}{k_0} \right)^{0.5} \quad (II)$$

$$[M_{\text{и}}^{\cdot}] = \frac{k_{\text{и}}[M^{\cdot}]}{k_{\text{и}p}[M]} = \frac{k_{\text{и}}}{k_p} \left(\frac{2fk_{\text{расп}}[I]f}{k_0} \right)^{0.5} \frac{1}{M} \quad (III)$$

Скорость полимеризации в расчете из концентрации двойных связей выражается уравнением

$$v = k_p [M^{\cdot}] [M] + k_{\text{и}p} [M_{\text{и}}^{\cdot}] [M] + k_{\text{и}} [M^{\cdot}] \quad (IV)$$

Подставляя значение $[M^{\cdot}]$ и $[M_{\text{и}}^{\cdot}]$ из уравнения (II) и (III) в уравнение (IV) и учитывая порядок реакции по мономеру, приходим к окончательному уравнению

$$v = \{2fk_d[I]\}^{0.5} \frac{k_p}{k_0^{0.5}} [M]^{1.5} + \{2fk_d[I]\}^{0.5} \frac{2k_{\text{и}}}{k_0^{0.5}} \quad (V)$$

Подставляя в уравнение (V) приведенные ранее экспериментальные данные при постоянной концентрации инициатора или мономера, графически были найдены значения отношений констант роста и циклизации к корню квадратному из константы обрыва (рис. 2). Все полученные константы приведены в таблице.

Из таблицы видно, что с увеличением числа метиленовых групп в углеводородной цепи отношения константы роста и циклизации к константе обрыва уменьшаются, а отношение константы циклизации к константе роста имеет наибольшее значение для последнего члена гомологического ряда ДВЭ. Следует отметить, что при полимеризации несопряженных диолефинов Батмером и Марвелом [10, 11] отмечен наибольший процент циклизации для 15-членного цикла.

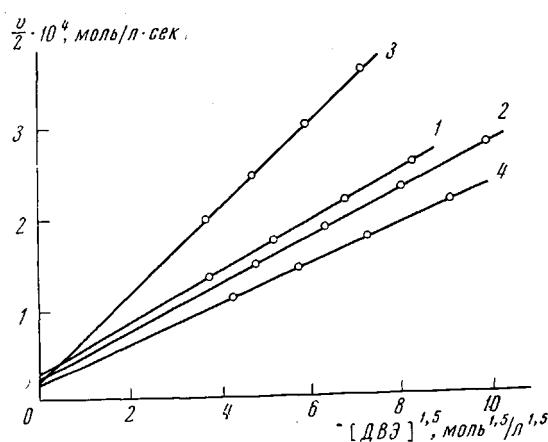


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера для ДВА (1); ДВС (2); ДВАЗ (3) и ДВСБ (4)

Остаточная пенасыщенность в полимере при достижении предельной степени конверсии вызывает образование сетчатого полимера, не содержащего двойных связей.

Таким образом, полимеризация ДВЭ, инициируемая ПБ, протекает по меж- внутримолекулярному циклическому механизму.

Выходы

1. Исследована полимеризация дивинилглутарата, дивиниладипата, дивинилсуберата, дивинилазеланината и дивинилсебацината под действием перекиси бензоила и показано, что полимеризация проходит по меж- внутримолекулярному циклическому механизму.

2. Предложено кинетическое уравнение для расчета констант скоростей полимеризации и определены энергии активации полимеризации.

Всесоюзный научно-исследовательский
проектный институт мономеров

Поступила в редакцию
17 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Заславский, С. Кравченко, М. Панин, Н. Сегеда, Г. Фрейдлин, В. Халабузарь, Будівельні матеріали і конструкції, 1967, № 1, 5.
2. Г. Н. Фрейдлин, О. М. Черток, Н. Н. Заславский, А. А. Адамов, Л. Ф. Бережная, Б. В. Волков, М. Т. Язон, В. В. Карпухина, Авт. свид. 190020, 1965; Бюлл. изобретений, 1967, № 1.
3. М. Ф. Шостаковский, А. М. Шур, Б. Ф. Филимонов, Ж. прикл. химии, 30, 816, 1957.
4. G. B. Butler, J. Polymer Sci., 48, 279, 1960.
5. Г. Н. Фрейдлин, К. А. Солов, Высокомолек. соед., 7, 1060, 1965; 8, 1151, 1966; А10, 521, 1968.
6. А. Н. Праведников, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 322.
7. A. Matsumoto, M. Oiwa, J. Polymer Sci., 8, A-1, 751, 1970.
8. A. Matsumoto, K. Takashina, M. Oiwa, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 1959, 1969.
9. T. Holt, W. Simpson, Proc. Roy. Soc., 1956, 154.
10. M. S. Marvel, J. Polymer Sci., 48, 101, 1960.
11. G. B. Butler, A. Crawshaw, L. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 80, 3651, 1958.

POLYMERIZATION OF DIVINYL ESTERS OF AROMATIC DICARBOXYLIC ACIDS

G. N. Freidlin, K. A. Solop

Summary

The investigation of the polymerization kinetics of five new monomers: divinyl esters of aliphatic dicarboxylic acids (DVE) follows the inter-intramolecular cyclic mechanism. A kinetic equation of the polymerization rate is proposed. The ratios $k_c / k_t^{1/2}$; $k_p / k_t^{1/2}$; k_c / k_p and the activation energy have been calculated. The cyclization tendency of monomers in the homological series at first decreases, but is greatest for the last member of the series.