

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 3

УДК 541.64 : 547 (462+361)

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛЛИЛОВЫХ И ФУМАРОВЫХ ОЛИГОЭФИРОВ

В. И. Володина, А. И. Тарасов

В процессе сополимеризации аллиловых олигоэфиров, содержащих двойную связь в боковой цепи, с фумаровыми олигоэфирами, имеющими двойную связь в основной цепи, с увеличением содержания фумарового олигоэфира возрастают начальные скорости сополимеризации. Фумаровые олигоэфиры проявляют большую активность по отношению к обоим типам свободных радикалов по сравнению с аллиловыми олигоэфирами; строение обоих типов олигоэфиров незначительно влияет на величины констант относительной активности.

В последнее время уделяется очень большое внимание ненасыщенным аллиловым олигоэфирам и сополимерам на их основе. Ненасыщенные аллиловые олигоэфиры с аллиловой связью в боковой цепи способны превращаться в неплавкие полимеры в результате обработки их нафтенатом кобальта в присутствии воздуха при комнатной или повышенной температуре [1, 2]. Однако гомополимеры аллиловых олигоэфиров практического применения не нашли. Сополимеры аллиловых олигоэфиров с мономерами используют в качестве лаковых покрытий [3].

Большой научный и практический интерес представляют системы, состоящие из аллилового и фумарового олигоэфиров, сополимеры которых обладают высокими физико-механическими свойствами [4].

В литературе нет данных, касающихся исследования закономерностей совместной полимеризации таких систем; изучению этого вопроса и посвящена настоящая работа.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Фумаровую кислоту трижды перекристаллизовывали из воды, т. пл. 290°, кислотное число 958 мг КОН/г.

Адициновая кислота — ч.д.а., т. пл. 149°; фталевый ангидрид — ч.д.а., дважды сублимирован, т. пл. 130,8°; малеиновый ангидрид — ч.д.а., т. пл. 53°; этиленгликоль — n_D^{20} 1,4319, d_4^{20} 1,1153; диэтиленгликоль — перегнан в вакууме, т. кип. 112°/5 тор., n_D^{20} 1,4470, d_4^{20} 1,1190; 1,3-бутиленгликоль — х.ч., n_D^{20} 1,4415, d_4^{20} 1,006.

Моноглицилловый эфир глицерина получали по методике [5], т. кип. 116°/8 тор., n_D^{20} 1,4624, d_4^{20} 1,0706.

Перекись бензоила переосаждали из раствора в хлороформе метиловым спиртом [6].

Синтез олигоэфиров. Полиаллилглицеринадипинат (ГАА) получали по [7]; кислотное число 39,1, гидроксильное число — 39,6 мг КОН/г, бромное число: найдено 66,6, вычислено — 66,1; молекулярный вес (по концевым группам) — 1420.

Синтез полиаллилглицеринфталатадипината (ГАФ-2) описан в [8]. Кислотное число 16,3, гидроксильное число 56,8 мг КОН/г, молекулярный вес 1530.

Синтез полидизтиленгликольфумаратата (ПДЭГФ) описан в [8]. Кислотное число 24,4, гидроксильное число 49,5 мг КОН/г, молекулярный вес 1520.

Синтез поли-1,3-бутиленгликольфумаратфталата (БГФФ) описан в [5]. Кислотное число 40,1, гидроксильное число 69,3 мг КОН/г, молекулярный вес 1030.

Сополимеризацию ПДЭГФ и ГАА проводили в ампулах при $80 \pm 0,2$ и $100 \pm 0,2^\circ$ в присутствии 1% перекиси бензоила, или при $130 \pm 0,2^\circ$ в присутствии 2%

перекиси ди-трет.бутила, БГФФ и ГАФ-2 сополимеризовали при $100 \pm 0,2^\circ$ в присутствии 1% перекиси бензоила. По истечении определенного времени ампулы вынимали из термостата, реакционную смесь замораживали жидким азотом и анализировали на содержание непрореагировавших фумаровых и аллиловых двойных связей.

Методика анализа сополимеров ненасыщенных олигоэфиров. Методы удельных усадок и удельных рефракций, использованные в [9, 10] для анализа сополимеров ненасыщенных олигоэфиров с мономерами, оказались не-приемлемыми для наших сополимеров, так как аллиловая и фумаровая связи при полимеризации имеют близкие по величине значения удельных усадок. Кроме того, эти методы могут дать надежные результаты только на сравнительно малых глубинах сополимеризации.

Методы, связанные с гидролитическим разрушением сополимеров, позволяют определять непредельность в широком диапазоне глубин и ограничены только их точностью [11].

Гидролиз водными или этанольными растворами щелочей в некоторых условиях сопровождается присоединением воды или этанола по двойной связи фумаровой или малениновой кислот.

Литературные данные об условиях гидролиза фумаровых олигоэфиров и их сополимеров с мономерами противоречивы [12–14], поэтому в работе была установлена зависимость количественного определения фумаровой кислоты от условий гидролиза ненасыщенных олигоэфиров и их сополимеров.

Результаты анализов показали, что концентрация щелочи, температура и время гидролиза существенно влияют на полноту нахождения фумаровой кислоты в продуктах гидролиза как олигоэфиров, так и сополимеров. Фумаровая кислота обнаруживалась полностью, если гидролиз проводили 1–3 ч. КОН при 80° и 1–7 ч. КОН при комнатной температуре. При использовании более концентрированных растворов КОН или длительном (свыше 7 час.) нагревании фумаровая кислота определяется частично, причем количество найденной кислоты тем меньше, чем выше концентрация щелочи. Щелочный гидролиз олигоэфиров и их сополимеров в этих условиях сопровождался присоединением воды по двойной связи фумаровой кислоты.

Для анализа гидролизованных аллиловых и фумаровых олигоэфиров и сополимеров на их основе была разработана методика разделного и галогенометрического определения аллиловых и фумаровых двойных связей при их совместном присутствии [8].

Общую непредельность определяли бромид-броматным методом с катализатором (сульфат ртути); содержание аллиловых связей устанавливали этим же методом в отсутствие катализатора. По разности бромных чисел, полученных с катализатором и без катализатора, находили содержание фумаровых связей.

Наряду с галогенометрическим методом была разработана методика полярографического определения фумаровых двойных связей в сополимерах ненасыщенных олигоэфиров, содержащих также и аллиловую двойную связь [7].

Результаты исследования показали, что на фоне буферного раствора Кларка и Лэбса при pH 2 аллиловая связь в моноаллиловом эфире глицерина, в продуктах гидролиза ГАА, ГАФ-2 и их сополимеров с ПДЭГФ и БГФФ полярографически не активна. При анализе смесей олигоэфиров наблюдается прямая зависимость высоты полярографической волны от концентрации фумаровой кислоты. Моноаллиловый эфир глицерина не мешает определению фумаровой кислоты.

Таким образом, полярографический способ анализа позволил определить содержание фумаровых двойных связей при совместном присутствии с аллиловыми связями, а бромид-броматный (без катализатора) – только аллиловых двойных связей.

Результаты и их обсуждение

В связи с тем, что совместная полимеризация ненасыщенных олигоэфиров является очень сложным химическим процессом, дать подробное количественное описание данного процесса в настоящее время не представляется возможным. В данной работе рассмотрены только некоторые кинетические закономерности совместной полимеризации аллиловых и фумаровых олигоэфиров.

Опыты по гомополимеризации при 80 и 100° и содержании перекиси бензоила 1% показали, что глубина превращения ПДЭГФ и БГФФ в течение 3 час. составляет не многим более 50%, а у ГАА и ГАФ-2 – 8%.

Аллиловые и фумаровые олигоэфиры, содержащие малоактивные двойные связи, способны к реакции совместной полимеризации.

Из рис. 1 видно, что расход фумаровых двойных связей возрастает с увеличением концентрации ПДЭГФ в исходной смеси. Расход аллило-

вых двойных связей уменьшается с увеличением концентрации ГАА в реакционной смеси.

Такая же закономерность присуща системам ПДЭГФ – ГАА и БГФФ – ГАФ-2 при 100°.

Общий расход двойных связей определяется главным образом содержанием фумарового олигоэфира в исходной смеси и возрастает с увеличением ПДЭГФ (рис. 2). И только для крайних исходных соотношений (ПДЭГФ : ГАА = 0,1 : 0,9 и 0,9 : 0,1) наблюдаются отклонения, так как эти системы скорее гомополимеры, чем сополимеры.

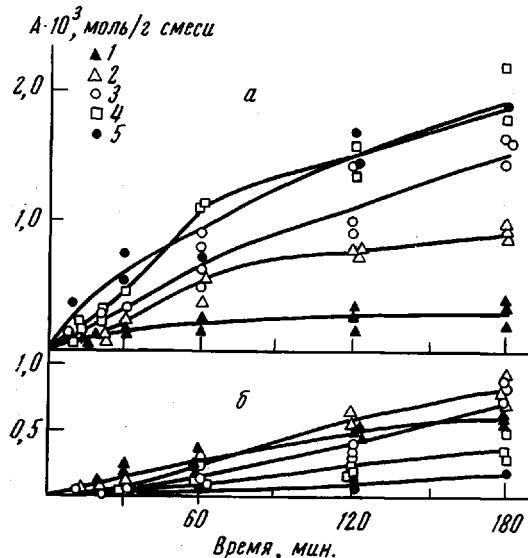


Рис. 1. Изменение содержания в сополимере фумаровых (a) и аллиловых (б) двойных связей в процессе сополимеризации ПДЭГФ и ГАА при 70°. Здесь и на рис. 2 мольное соотношение ПДЭГФ : ГАА равно:

1 — 0,1 : 0,9; 2 — 0,3 : 0,7; 3 — 0,5 : 0,5; 4 — 0,7 : 0,3; 5 — 0,8 : 0,1

A — количество пропроеагировавших двойных связей

Расход аллиловых двойных связей особенно при соотношении ПДЭГФ : ГАА = 0,1 : 0,9 намного меньше, чем при других исходных концентрациях ГАА. Это происходит, очевидно, по той причине, что существенную роль при таком большом содержании аллилового компонента играет деградационная передача цепи, и реакция сополимеризации после почти практически полного израсходования фумарового компонента прекращается.

Сополимеризация данных систем, имеющих большую начальную вязкость, подчиняется тем же закономерностям, что и сополимеризация мономерных систем, сопровождающаяся гель-эффектом. Вначале процесс развивается с постоянной скоростью, с некоторого момента эта скорость возрастает, а затем падает.

Известно [15], что при полимеризации мономеров в блоке отношение максимальной скорости полимеризации к начальной w_{\max}/w_0 достигает величин 10–100.

При сополимеризации ПДЭГФ с ГАА и БГФФ с ГАФ-2 отношение w_{\max}/w_0 не превышает 10 и уменьшается с увеличением количества фумарового компонента в реакционной смеси (табл. 1).

С увеличением температуры сополимеризации от 80 до 100° у системы ПДЭГФ – ГАА происходит увеличение отношения w_{\max}/w_0 , что не согласуется с известными наблюдениями для мономеров, у которых происходит уменьшение этого отношения с увеличением температуры полимеризации [16].

Возможной причиной возрастания w_{\max}/w_0 при сополимеризации ненасыщенных олигоэфиров является образование трехмерной сетки, внутри которой появляются области «блокированных» двойных связей. Константа скорости обрыва цепи в таких областях значительно ниже, чем в объеме, свободном от блокированных областей [15]. Соответственно и скорость полимеризации внутри «блокированных» областей должна быть меньше.

Начальная скорость сополимеризации системы БГФФ — ГАФ-2 почти одинакова для всех исходных соотношений, и она меньше, чем у системы ПДЭГФ — ГАА при одинаковой температуре.

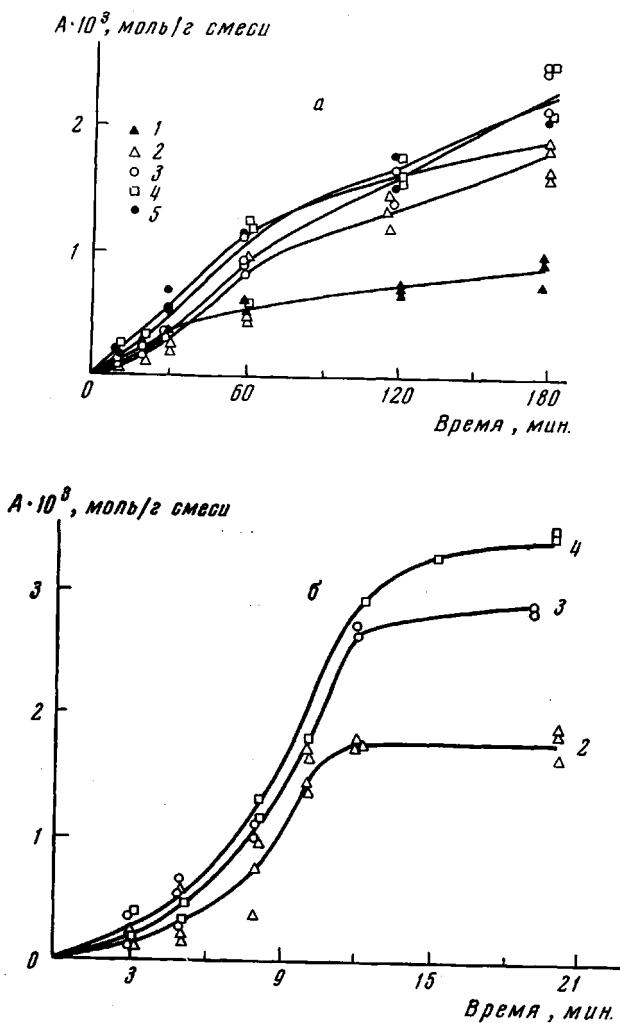


Рис. 2. Кинетические кривые суммарного расхода двойных связей в процессе сополимеризации ПДЭГФ и ГАА при 80 (а) и 100° (б)

Это может быть связано либо с увеличением жесткости молекулы олигоэфиров за счет введения фталевой кислоты [17], либо с уменьшением концентрации двойных связей в олигоэфирах за счет замены части ненасыщенных компонентов насыщенными (моноаллилового эфира глицерина этиленгликolem и фумаровой кислоты — фталевой).

Для расчета величин констант относительной активности при сополимеризации аллиловых олигоэфиров с фумаровыми было использовано интегральное уравнение Майо и Льюиса [18]. При расчете констант сополимеризации с некоторым допущением принимали, что все прореагировав-

шие к моменту прекращения реакции двойные связи олигоэфиров, независимо от их местоположения в цепи, были по своей реакционной способности равнозначны двойным связям исходных олигоэфиров.

Непрореагировавшие двойные связи, перешедшие в сополимер, рассматривали как блокированные и исключали из баланса реакционноспособных связей. Справедливость такого допущения была показана ранее на ряде систем фумаровый олигоэфир — мономер [19, 20].

Таблица 1
Зависимость скоростей сополимеризации от соотношения олигоэфиров и температуры

Система	Мольное соотношение олигоэфиров	T, °C	$w \cdot 10^5$, моль/г·мин		$\frac{w_{\max}}{w_0}$
			w_0	w_{\max}	
ПДЭГФ — ГАА	0,3 : 0,7	80	0,90	2,10	2,33
	0,5 : 0,5	80	1,10	2,40	1,91
	0,7 : 0,3	80	1,50	2,05	1,34
	0,3 : 0,7	100	4,00	39,00	9,75
	0,5 : 0,5	100	5,00	47,00	9,38
	0,7 : 0,3	100	8,50	45,50	9,47
БГФФ — ГАФ-2	0,3 : 0,7	100	1,61	4,75	2,95
	0,5 : 0,5	100	1,75	7,50	4,28
	0,7 : 0,3	100	1,46	9,87	6,70

Таблица 2
Константы сополимеризации

Система	T, °C	r_1	r_2
ПДЭГФ — ГАА	80	$2,0 \pm 0,5$	$0 \pm 0,2$
	100	$1,2 \pm 0,3$	$0 \pm 0,2$
	130	$0,76 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,2$
БГФФ — ГАФ-2	100	$1,2 \pm 0,2$	$0 \pm 0,2$

Константы совместной полимеризации r_1 и r_2 определяли графически (табл. 2).

Константа фумарового олигоэфира r_1 значительно больше аллилового, что свидетельствует о большей активности фумарового компонента по отношению к обоим типам свободных радикалов по сравнению с аллиловым олигоэфиром.

Повышение температуры сополимеризации ПДЭГФ — ГАА от 80 до 130° вызывает уменьшение r_1 от 2,0 до 0,76.

По углу наклона прямой рис. 3 была найдена разница в энергиях активации реакции фумарового радикала с аллиловой ΔE_{12} и «своей» ΔE_{11} двойной связью. Она равна $5,5 \pm 2,8$ ккал/моль, что существенно больше разности энергий активации сополимеризации мономерных пар [21].

Разность энтропий активации $\Delta S_{12}^{\ddagger} - \Delta S_{11}^{\ddagger}$ для системы ПДЭГФ — ГАА составляет $14,2 \pm 8,0$ ккал/моль·град, что также значительно больше соответствующих данных для мономеров.

Найденные величины термодинамических величин свидетельствуют о том, что протекание реакции фумарового радикала со «своей» двойной связью требует меньших энергетических затрат, чем того же радикала с аллиловой связью.

Изменение строения олигоэфиров (увеличение расстояния между двойными связями за счет введения фталевой кислоты) не вызывает сущест-

венного изменения их относительной активности. Это совпадает с ранее установленным фактом незначительного различия констант сополимеризации олигоэфиров различного строения в реакциях с одним и тем же мономером [22]. На основании рассчитанных констант сополимеризации для системы ПДЭГФ – ГАА с использованием уравнений Гиндина, Абкина и Медведева [23] и по методике [24] был проведен расчет интегрального и дифференциального составов сополимеров. Из рис. 4 видно, что происходит обогащение сополимера более реакционноспособным фумаровым

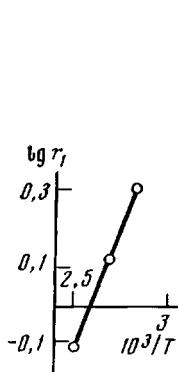


Рис. 3

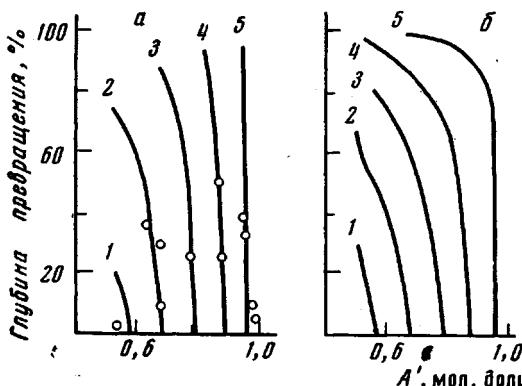


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $\lg r_1$ от $1/T$ для системы ПДЭГФ – ГАА

Рис. 4. Диаграммы интегрального (а) и дифференциального (б) составов сополимеров ПДЭГФ и ГАА при 80° и содержании ПДЭГФ в исходной смеси 0,1 (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (4) и 0,9 мол. доли (5)

компонентом, а в реакционной смеси постоянно накапливается менее активный аллиловый олигоэфир.

Система ПДЭГФ – ГАА приближается к азеотропной только в области больших концентраций фумаровых звеньев.

В заключение необходимо отметить, что как термодинамические параметры, так и значения констант относительной активности являются величинами эффективными, характеризующими процесс сополимеризации в целом, и связаны с некоторыми особенностями сополимеризации аллиловых соединений. Главная особенность состоит в том, что при сополимеризации аллиловых соединений константа скорости обрыва цепи (деградационная передача цепи на аллиловый мономер) настолько велика, что, вероятно, сопоставима с константой роста цепи. Однако это обстоятельство не учитывали при расчете r_1 и r_2 по методу Майо и Льюиса.

Калининградский государственный
университет
Институт химии Уральского научного
центра АН СССР

Поступила в редакцию
13 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Dannenburg, T. F. Bradley, T. W. Evans, Industr. and Engng Chem., 41, 1709, 1949.
2. H. W. Chatfield, Paint Technol., 26, 13, 17, 1962.
3. М. Ф. Сорокин, Э. Л. Гершанова, Лакокрасочные материалы и их применение, 1966, № 4, 1.
4. А. И. Тарасов, М. А. Булатов, Авт. свид. 168876, 1965; Бюлл. изобретений, 1965, № 5.
5. А. И. Тарасов, М. А. Булатов, Труды Института химии УФАН СССР, 1966, вып. 13, стр. 123.
6. P. Bartlett, K. Nozaki, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1495, 1946.

7. В. И. Володина, А. И. Тарасов, Д. И. Курбатов, Ж. аналит. химии, 22, 1438, 1967.
8. А. И. Тарасов, В. И. Володина, С. С. Спасский, Ж. аналит. химии, 21, 360, 1966.
9. С. С. Спасский, А. И. Тарасов, А. В. Токарев, Ж. физ. химии, 33, 249, 1959.
10. С. С. Спасский, А. В. Токарев, М. А. Михайлова, А. И. Тарасов, Т. В. Молчанова, М. Е. Матькова, Труды Института химии УФАИ СССР, 1959, вып. 3, стр. 21.
11. J. Mleziva, J. Vladyska, Farbe und Lack, 68, 144, 1962.
12. P. Violka, J. Henz, F. Rung, Makromolek. Chem., 26, 61, 1958.
13. Э. А. Навяжская, Химич. пром-сть, 1960, № 6, 28.
14. M. Bohdanesky, A. Sternschuss, Chem. Listy, 52, 1644, 1958.
15. Г. В. Королев, Л. И. Манохина, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 3, 198, 1961.
16. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 179.
17. Г. В. Королев, А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Высокомолек. соед., 4, 1520, 1962.
18. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
19. А. В. Токарев, С. С. Спасский, Ж. физ. химии, 33, 554, 1959.
20. С. С. Спасский, А. И. Тарасов, Ж. общ. химии, 30, 257, 1960.
21. Т. А. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 114.
22. С. С. Спасский, Т. В. Молчанова, Высокомолек. соед., 2, 148, 1960.
23. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.
24. С. Н. Ушаков, С. П. Миценгендлер, Б. М. Поляцкина, Сб. Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 19.