

УДК 541(64+127)

**КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ**

*М. М. Могилевич, В. Д. Сухов, Г. В. Королев*

Изучена окислительная полимеризация диметакрилаттриэтиленгликоля, диметакрилат(бис-триэтиленгликоль)фталата, диметакрилат(бис-диэтиленгликоль)фталата, тетраметакрилат(бис-триметилпропан)адипината, гексаметакрилат(бис-пентаэритрит)адипината молекулярным кислородом с целью установления связи строения и реакционной способности олигомеров. Определены величины скоростей окислительной полимеризации, отношения констант роста к корню квадратному из константы обрыва, установлен квадратичный обрыв кинетических цепей, предложен механизм реакций окислительной полимеризации на малых глубинах.

Сведения о взаимодействии олигомеров винильного типа с кислородом весьма ограничены и носят исключительно качественный характер [1]. В то же время реакции с участием кислорода решающим образом влияют на кинетику полимеризации и свойства полимерных тел во всех тех случаях, когда их образование протекает в присутствии кислорода.

В настоящей работе проведено кинетическое исследование окислительной полимеризации олигоэфиракрилатов (ОЭА) с целью установления механизма процесса и выявления связи строения олигомеров с их реакционной способностью.

Объектами исследования служили диметакрилаттриэтиленгликоль (ТГМ-3), диметакрилат(бис-триэтиленгликоль)фталат (МГФ-9), диметакрилат(бис-диэтиленгликоль)фталат (МДФ-2), тетраметакрилат(бис-триметилпропан)адипинат (МТПА), гексаметакрилат(бис-пентаэритрит)адипинат (МПА)\*, очищенные по методике [2]. Диэтиловый эфир диэтиленгликоля (ДЭГ) очищали путем выделения над гидратом кальция и многократно перегоняли в вакууме. Полиэтиленгликольадипинат (ПЭГА) марки ч.д.а. применяли без дополнительной очистки. Хлорбензол очищали обычным способом [3], инициатор динитрил азонзоемасляной кислоты (ДАК) — по методике [4]. Скорости окислительной полимеризации олигомеров ( $w_{O_2}$ ) измеряли по скорости поглощения кислорода на монометрической установке типа [5]. Скорости иницирования  $w_i$  ДАК в олигомерах определяли ингибиторным методом с ингибитором гидрохиноном по длительности периода индукции [6].

Окислительную полимеризацию ОЭА проводили в кинетическом режиме при парциальном давлении кислорода ( $P_{O_2}=760-400$  тор) и скоростях иницирования от  $2 \cdot 10^{-6}$  до  $1 \cdot 10^{-8}$  моль/л·сек на глубинах превращения до 0,1%, когда свойства реакционной среды еще не изменены накоплением полимера. Типичные кинетические кривые поглощения кислорода приведены на рис. 1, а типичная зависимость  $w_{O_2}$  от концентрации инициатора [I] — на рис. 2. В принятых условиях для всех ОЭА действительно соотношение  $w_{O_2} \sim [I]^{0,5}$ . Зависимость скорости окислительной полимеризации от концентрации олигомеров [M] при 70 и 80° (рис. 3) описывается соотношением  $w_{O_2} \sim [M]^n$  в диапазоне [M]=100-10%, причем порядок реакции  $n$  меняется от 1,0 до 0,8.

\* Условные обозначения ОЭА даны согласно принятым в литературе [1].

Полученные экспериментальные данные можно представить уравнением

$$w_{O_2} = k[M]^n[I]^{0,5} \quad (I)$$

Цепной свободно-радикальный механизм окислительной полимеризации мономеров с активированными π-связями, в том числе и метакриловых эфиров, описывается схемой [7]



из которой в условиях стационарного протекания процесса следует

$$w_{O_2} = k_2/k_6^{0,5} \cdot k_1^{0,5} [M][I]^{0,5} \quad (II)$$

По реакциям (1) и (2) происходит сополимеризация мономера с кислородом с образованием полимерной перекиси. Уравнение (II) совпадает

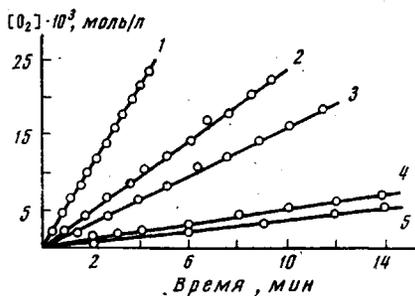


Рис. 1

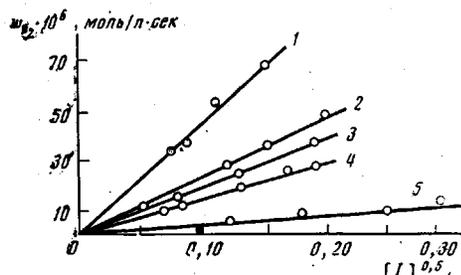


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода в окислительной полимеризации МПА (1), МТПА (2), ТГМ-3 (3), МГФ-9 (4) и МДФ-2 (5) при 80 (1), 75 (2), 70 (3) и 60° (4, 5);  $[DAK] \cdot 10^2 = 1,52$  (1); 3,04 (2); 1,40 (3); 2,20 (4) и 2,12 моль/л (5)

Концентрация олигомеров: 1, 2 — 60%-ные растворы в хлорбензоле, 3—5 — 100%-ные

Рис. 2. Зависимость скорости окислительной полимеризации МДФ-2 (1), ТГМ-3 (2), МПА (3), МГФ-9 (4) и МТПА (5) от концентрации инициатора при 80 (1), 70 (2—4) и 60° (5) и концентрациях олигомеров 100 (1, 2, 4) и 60% в хлорбензоле (3, 5)

с эмпирическим уравнением (I) в случае  $n=1,0$ . Отклонение порядка реакции по олигомеру от единицы может быть обусловлено сольватирующим влиянием растворителя [8].

Вероятность вовлечения в окисление олигомерных цепей ОЭА по реакции



проверялась на насыщенных аналогах ОЭА, которыми служили ДЭГ по отношению к ТГМ-3, МГФ-9 и МДФ-2 и ПЭГА — к МТПА и МПА. Скорости окисления модельных соединений в 15—20 раз меньше, чем ОЭА

в одинаковых условиях. Величины  $k_2/k_6^{0,5}$  и  $k_2'/k_6^{0,5}$  для ТГМ-3 и ДЭГ, например, отличаются в 60—80 раз, составляя  $5,55 \cdot 10^{-3}$  и  $0,07 \cdot 10^{-3}$  (70°) и  $8,9 \cdot 10^{-3}$  и  $0,15 \cdot 10^{-3}$  (80°) (л/моль·сек)<sup>0,5</sup> соответственно. Следовательно, окислительная полимеризация ОЭА (реакция (2)) протекает с гораздо большей скоростью, чем окисление по метиленовым группам (реакция (2')), что позволяет пренебречь последним процессом.

Таким образом, согласно кинетическим результатам на малых глубинах превращения в условиях, обеспечивающих независимость скорости реакции от парциального давления кислорода, механизм окислительной полимеризации ОЭА идентичен механизму окислительной полимеризации мономерных метакрилатов и других соединений с активированными л-связями [7]. Скорость окислительной полимеризации для всех ОЭА подчиняется аррениусовской зависимости, из которой определены энергии активации

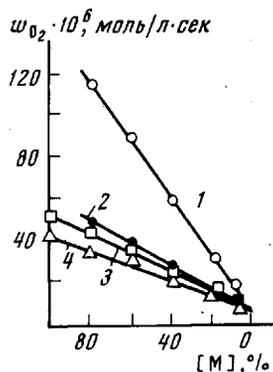
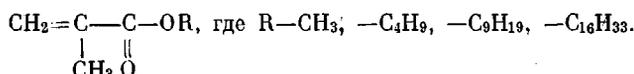


Рис. 3. Зависимость скорости окислительной полимеризации МПА (1), МТПА (2), ТГМ-3 (3) и МГФ-9 (4) от их концентрации в хлорбензоле при 80° (1, 2) и 70° (3, 4);  $[DAK] \cdot 10^2 = 1,52$  (1); 2,15 (2); 4,55 (3) и 6,08 моль/л (4)

$E_{6p}$  (табл. 1). По известным величинам  $w_{O_2}$ ,  $[M]$ ,  $[I]$  и  $k_i$  (табл. 2) из уравнения (II) вычислены  $k_2/k_6^{0,5}$  и разность энергии активации реакций роста и обрыва цепи  $E_2 - 0,5E_6$  (табл. 1). Для всех исследуемых ОЭА величины  $E_{6p}$  и  $E_2 - 0,5E_6$  отличаются несущественно.

Реакционная способность олигомеров в окислительной полимеризации, судя по значениям  $k_2/k_6^{0,5}$ , уменьшается в ряду ТГМ-3 < МГФ-9 ≈ МДФ-2 ≈ МТПА < МПА, причем различие между крайними членами ряда невелико (всего в два раза). В работе [7] установлено, что скорости взаимодействия с кислородом мономерных метакриловых эфиров очень слабо зависят от типа заместителя R в алкоксирадикале эфира



В ОЭА и метакрилатах участок цепи, примыкающий к метакриловой группе, идентичен  $CH_2=C-\underset{\substack{| \\ CH_3O}}{C}-O-(CH_2)_2R$

Поэтому трудно ожидать изменения реакционной способности двойной связи с изменением химического строения олигомерной цепи. Вероятно, величины констант скоростей роста цепи  $k_2$  на малых глубинах превращения весьма близки для всех эфиров метакриловой кислоты. Тогда увеличение скоростей окислительной полимеризации в указанном ряду олигоэфиракрилатов можно трактовать с позиций диффузионного контроля реакции обрыва цепи по аналогии с гомополимеризацией ОЭА [1]. Рост величины  $k_2/k_6^{0,5}$  происходит симбатно увеличению вязкости ОЭА: ТГМ-3—10, МГФ-9—95, МДФ-2—1030, МТПА— $7,6 \cdot 10^3$  и МПА— $2 \cdot 10^4$  ссг при 25°.

Коэффициент диффузии макрорадикалов при  $m=10-30$  должен зави-

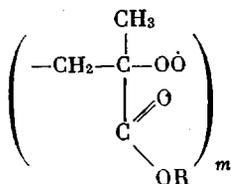


Таблица 1

## Кинетические характеристики окислительной полимеризации ОЭА

Олигомеры	$k_2/k_6^{0,5} \cdot 10^3$ (л/моль·сек) <sup>0,5</sup> при T, °C							$E_{6p}$ ккал/моль	$E_2 - 0,5E_6$ ккал/моль	$A \cdot 10^4$ (л/моль·сек) <sup>0,5</sup>
	40	50	60	70	75	80	85			
ТГМ-3	1,20	2,06	3,30	5,55	7,07	8,90	11,0	28,0	10,7	3,6±0,2
МГФ-9	2,70	4,26	6,06	9,27	11,7	14,5	16,6	27,0	9,0	0,53±0,02
МДФ-2	2,00	3,60	6,50	10,0	13,5	17,0	21,0	25,6	11,4	18,7±1,0
МТПА	1,7	3,46	4,47	10,2	10,6	15,9	16,7	26,4	11,0	9,4±1,1
МПА	3,0	5,12	8,47	11,3	15,8	21,2	24,5	29,0	10,3	4,6±0,4

Примечание. Подчеркнуты экспериментальные значения  $k_2/k_6^{0,5}$ , остальные рассчитаны по уравнению  $k_2/k_6^{0,5} = A \cdot \exp[-(E_2 - 0,5E_6)/RT]$ . Границы изменения  $E_{6p}$  лежат в пределах ±1,5 ккал/моль, а  $E_2 - 0,5E_6$  — ±1,0 ккал/моль.

Таблица 2

## Кинетические характеристики иницирования ДАК в ОЭА

Олигомеры	$k_{ii} \cdot 10^6$ (сек <sup>-1</sup> ) при T, °C					$E_{ii}$ ккал/моль	$A \cdot 10^{-15}$ сек <sup>-1</sup>
	50	60	70	80	85		
ТГМ-3	1,62	9,7	35,8	183	362	34,4	330±60
МГФ-9	0,91	3,8	19,9	57,1	112	32,0	4,1±0,9
МТПА	0,33	3,9	16,0	50,0	85	32,6	7,3±1,6
МПА	0,29	1,5	10,0	35,0	75,8	38,0	1490±100

Примечание. Подчеркнуты экспериментальные значения  $k_{ii}$ , остальные рассчитаны по уравнению  $k_{ii} = A \cdot \exp(-E_{ii}/RT)$ . Доверительные границы величины  $E_{ii}$  лежат в пределах ±2,0 ккал/моль.

сеть от размеров и разветвленности R, которые существенно возрастают от ТГМ-3 к МПА. Вполне вероятно поэтому, что реакция обрыва цепи переходит в диффузионно-контролируемую область уже на самых малых глубинах превращения с соответствующим уменьшением эффективных величин  $k_6$  и ростом скоростей окислительной полимеризации ОЭА.

Ярославский технологический институт  
Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
6 XII 1973

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967.
2. М. М. Могилевич, М. И. Аршипов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1960, № 6, 12.
3. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
4. В. Ф. Цепалов, Е. М. Коцюба, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1220.
5. В. Ф. Цепалов, Заводск. лаб., 30, 111, 1964.
6. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965.
7. М. М. Могилевич, В. Д. Сухов, Г. В. Королев, Р. Г. Кузовлева, М. А. Коршунов, Высокомолек. соед., А15, 2528, 1973.
8. Н. М. Эмануэль, Г. Е. Заикова, З. К. Майзус, Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений, «Наука», 1973.