

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

1976

№ 3

УДК 541.64 : 543.51

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, ИНИЦИИРОВАННОЙ ПЕРЕКИСЬЮ ДИКУМИЛА

С. Р. Нанучьян, Г. И. Пашинцева, В. В. Северный

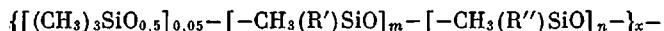
Масс-спектрометрией в интервале температур 130–200° впервые изучена кинетика распада перекиси дикумила (ПД) в среде олиговинил-органо- и олигосилоксанов, не содержащих в своем составе винильных групп. Определены энергия активации, константа скорости распада и соотношение относительных скоростей конкурирующих реакций, протекающих при распаде ПД и инициировании полимеризации олиговинил-органосилоксанов. Установлено, что во всех исследованных случаях доля распавшихся оксикумильных радикалов значительно превышает долю нераспавшихся, а суммарная относительная скорость реакции присоединения свободных радикалов к винильным группам олигомеров выше, чем отрыва водорода.

Перекись дикумила (ПД) — один из широко используемых инициаторов свободно-радикальной полимеризации винилсодержащих соединений [1–3].

Как отмечено в ряде работ, продукты распада ПД в среде различных соединений [2–5] состоят в основном из ацетофенона (I), диметилбензилового спирта (II), метилстирола (III) и метана (IV). Соотношение между этими продуктами, очевидно, может существенно варьироваться в зависимости от среды, температуры и других факторов, поэтому в разных исследованиях приводятся различные (порой противоречивые) сведения о количестве того или иного продукта, выделившегося в результате распада ПД. Поскольку такие сведения представляют вполне определенный интерес, нами было проведено исследование кинетики процессов выделения и накопления продуктов распада ПД при различных температурах.

Так как большая часть элементарных актов сопровождается выделением конечных продуктов I–IV, то в качестве метода исследования выбрали масс-спектрометрию, позволяющую с достаточной точностью идентифицировать эти продукты. Средой для изучения распада ПД нами выбраны олигоорганосилоксаны. Это связано с тем, что среди продуктов данного класса легко могут быть получены олигомеры близкого состава и строения, содержащие и не содержащие двойные связи. Кроме того, ПД широко применяется для отверждения алкинилсодержащих олигосилоксанов, а малая летучесть таких олигомеров дает определенные преимущества при использовании масс-спектрометрии.

Для исследований использовали равные навески олигосилоксанов, содержащих 1 мас.% ПД и соответственно 30, 40 и 50 мол.% метилвинилсилоксановых звеньев (олигомеры С-1, -2 и -3), а также для сравнения олигомер С-4, не имеющий в своем составе винильных групп. Состав звена олигомера имеет общую формулу

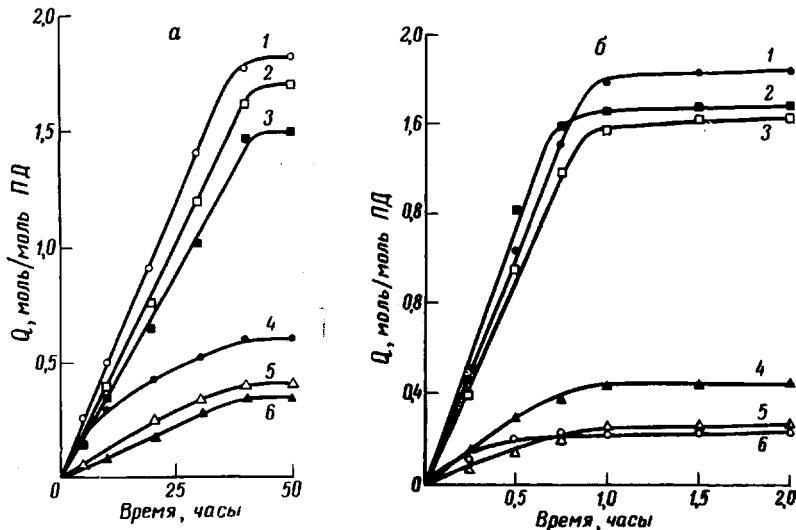


Значения R', R'', m, n, x и некоторые свойства олигомеров приведены в табл. 1. Анализ продуктов, выделяющихся при распаде ПД в среде вышеуказанных олигомеров, проводили на масс-спектрометре с термостатированной системой напуска при соблюдении условий молекулярного падения образца в ионный источник. Количественную градуировку масс-спектрометра для идентификации продуктов разложения ПД проводили по метану, ацетофенону и диметилбензиловому спирту. Для исследований были выбраны температуры 130 и 150°, при которых период полураспада ПД

в среде полиоргансилоксанов составляет соответственно 1,84 и 0,28 час. [6]. Все исходные олигомеры получали гидролитической сополиконденсацией соответствующих органохлорсиланов по технологии, описанной в работе [7]. Масс-спектрометрическое исследование кинетики накопления продуктов разложения ПД проводили на изотопном масс-спектрометре типа МИ-1305 с термостатированной системой напуска, по описанной ранее методике [8]. Энергию активации процесса распада ПД рассчитывали по формуле [9]

$$E = \frac{\lg \kappa R T_1 T_2}{\lg e(T_1 - T_2)},$$

где $\kappa = \tau_1 / \tau_2$, а τ_1 и τ_2 — время, необходимое для достижения данной глубины превращения при температурах опыта T_1 и T_2 ($^{\circ}$ К) соответственно. Ионизирующее напряжение 70 эВ, ток эмиссии 1,5 a , температура источника 150° , разряжение в системе



Кинетика наполнения продуктов Q распада ПД в различных средах при 130° (а) и 150° (б):

а — в среде С-2 (3, 4, 6) и С-4 (1, 2, 5); б — С-2 (3—5) и С-4 (1, 2, 6); 1, 4 — метан, 2, 3 — ацетофенон, 5, 6 — диметилбензиловый спирт

напуска $2 \cdot 10^{-2}$ тор, навеска образцов 100 мг. Нагрев исследуемого образца производили в системе напуска масс-спектрометра. Все выделяющиеся продукты поступали непосредственно в ионный источник.

Результаты исследования представлены в табл. 2 и на рисунке. Анализ схемы элементарных актов показывает, что сопоставлением расчетных и найденных экспериментально выходов вышеуказанных продуктов распада ПД можно определить соотношения скоростей конкурирующих реакций А—Д (табл. 3). Если принять все количество образовавшихся при распаде ПД свободных радикалов за 100%, то, как видно из схемы (табл. 3), относительные скорости реакций А—Д (%) можно выразить формулой

$$A = \frac{I}{2} \cdot 100; \quad B = \frac{2 - (I + II + III)}{2} \cdot 100; \quad D = \frac{(II + III)}{2} \cdot 100$$

$$C = \frac{IV}{2} \cdot 100; \quad D = \frac{(I - IV)}{2} \cdot 100,$$

где I—IV — количество молей соответственно ацетофенона, диметилбензилового спирта, метилстиrolа и метана, образовавшихся при распаде 1 моля ПД.

Кроме того, следует отметить, что при протекании реакции в среде олигосилоксана, не содержащего винильных групп, реакции Б и Д исключаются, следовательно, в этих случаях должны соблюдаться равенства

Таблица 1

Состав и свойства олигосилоксанов, использованных в качестве среды при распаде ПД

Олигомер	R'	R''	m	n	x	Плотность (20°) г/см³	Вязкость (20°), стз	Мол. масса (эбулио- скопия)
C-1	C ₆ H ₅	CH ₂ =CH	0,7	0,3	8,3	1,106	230	1030
C-2	CH ₃	CH ₂ =CH	0,6	0,4	16,2	1,012	112	1360
C-3	C ₆ H ₅	CH ₂ =CH	0,5	0,5	9,7	1,085	168	1120
C-4	CH ₃	O _{0,5}	0,6	0,4	11,9	1,164	934	820

Таблица 2

Результаты анализа продуктов, образовавшихся при нагревании олигомеров, содержащих ПД

Олигомер	Условия опыта		Компоненты продуктов газоудаления, моль/моль ПД		
	T, °C	время, часы	метан	ацетофенон	диметилбен- зиловый спирт + метил- стирол
I	150	2	0,30	1,60	0,20
	200	2	0,30	1,70	0,20
II	130	5	0,60	1,50	0,32
	150	2	0,24	1,62	0,25
III	150	2	0,22	1,55	0,20
	200	2	0,22	1,65	0,20
IV	130	5	1,67	1,65	0,34
	150	2	1,74	1,72	0,28

Таблица 3

Соотношение реакций распада ПД и инициирования полимеризации

Тип реакции	Коэффициенты относительных скоростей реакций					
	C-1	C-3	C-2	C-4		
	температура, °C					
	150	150	130	150	130	130
C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ O [·] → C ₆ H ₅ (CH ₃)O+CH ₃ RO [·] (A)	0,800	0,775	0,750	0,810	0,830	0,860
RO [·] +CH ₂ =CH → ROCH ₂ -CH ₃ —Si— —Si— (Б)	0,100	0,125	0,090	0,065	—	—
RO [·] +CH ₃ → ROH+CH ₂ —Si— —Si— (В)	0,100	0,100	0,160	0,125	0,170	0,140
R ₁ [·] +CH ₃ → R ₁ H+CH ₂ —Si— —Si— (Г)	0,150	0,110	0,300	0,120	0,830	0,860
R ₁ [·] +CH ₂ =CH → R ₁ CH ₂ -CH ₃ —Si— —Si— (Д)	0,650	0,665	0,450	0,690	—	—

I=IV и $(I+II+III)/2=1,0$. Как видно из данных табл. 2, эти требования выполняются достаточно хорошо, что свидетельствует о правильности предложенных схем и необходимой точности принятого метода. Относительные скорости каждой из вышеуказанных реакций, полученные при расчете данных табл. 2, приведены в табл. 3, откуда видно, что во всех случаях доля распавшихся оксикумильных радикалов (реакция А) значительно превышает долю нераспавшихся, и при распаде ПД в среде винилсодержащих олигомеров С-1, -2, -3 скорость реакции присоединения свободных радикалов к винильным группам (реакция Б и Д) выше, чем реакций отрыва водорода или депротонизации (реакции В и Г).

Необходимо отметить, что, как видно на примере образцов олигомеров С-1 и С-3, процессы распада и инициирования практически полностью заканчиваются за 2 часа при температуре 150°, так как дополнительное термостатирование образцов в течение 2 час. при температуре 200° не приводит к увеличению количеств метана или диметилбензилового спирта (табл. 2).

На основании полученных данных (по начальным участкам кривых рисунка) были рассчитаны энергия активации процесса распада ПД E_a и константа скорости реакции распада k_d . Полученные результаты ($E_a=38,5 \text{ ккал/моль}$ и $k_d=1,0 \cdot 10^2$ и $0,18 \cdot 10^2 \text{ мин}^{-1}$ при температурах 150 и 130° соответственно) хорошо согласуются с известными литературными данными [6]: $E_a=37,7 \text{ ккал/моль}$ и $k_d=1,1 \cdot 10^2 \text{ мин}^{-1}$ при температуре 150°. Таким образом, метод масс-спектрометрии оказывается достаточно эффективным при изучении реакций разложения перекисных соединений и инициирования свободно-радикальной полимеризации.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт электроизоляционных материалов

Поступила в редакцию
20 III 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. H. A. Hartung, S. E. Berger, J. Appl. Polymer Sci., 6, 474, 1962.
2. W. Kever, Kautschuk und Gummi, 9, 276, 1961.
3. M. L. Dunham, D. L. Bailey, R. J. Mixer, Industr. and Engng Chem., 49, 1373, 1957.
4. R. J. Mixer, D. L. Bailey, J. Polymer Sci., 18, 513, 1956.
5. E. M. Dannenberg, M. Jordan, H. M. Colle, J. Polymer Sci., 35, 127, 1958.
6. В. Г. Гофман, Вулканизация и вулканизирующие агенты, «Химия», 1968.
7. С. Р. Нанушьян, В. В. Северный, М. Б. Фромберг, А. С. Черничкина, Т. С. Бебчук, К. А. Андрианов, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 2244.
8. В. В. Северный, С. Р. Нанушьян, М. Б. Фромберг, А. С. Черничкина, Т. С. Бебчук, К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., B12, 512, 1970.
9. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, Госхимиздат, 1962, стр. 50.