

УДК 541.64:542.952

**ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ
НА ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ АКТ ПРОЦЕССА
ИНИЦИРОВАНИЯ В СРЕДЕ ДИ- И ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ**

***A. И. Малахов, В. Д. Сухов, Г. В. Королев,
М. М. Могилевич, И. В. Голиков***

Двумя независимыми методами по длительности периода индукции с гидрохиноном и по скорости расходования стабильного радикала определены величины констант скоростей инициирования и константы скорости распада ДАК в среде некоторых олигоэфиракрилатов и их растворов в хлорбензоле. Установлено, что значения констант скоростей инициирования возрастают с увеличением концентрации хлорбензола, достигают максимального значения и затем снова уменьшаются. Такой характер изменения величин констант скоростей инициирования объясняется в предположении о существовании разного типа упаковки молекул в олигомере и растворителе. Каждый тип упаковки молекул обуславливает соответствующие диффузионные затруднения на стадии выхода инициирующего радикала из «клетки».

Величина константы скорости инициирования k_i , точное значение которой необходимо при проведении любых кинетических исследований в области радикально-цепных реакций, равна произведению константы скорости радикального распада $k_{расп}$ на эффективность инициирования f .

Из теории клеточного эффекта [1] следует, что эффективность инициирования определяется коэффициентом диффузии D инициирующего радикала в данной реакционной среде. Величина D для радикала данного типа определяется микроструктурой реакционной среды (плотностью упаковки молекул), которая, в свою очередь, определяется размерами и формой молекул, типом межмолекулярных взаимодействий и степенью ассоциации. В качестве фактора, определяющего величину f , можно рассматривать также не коэффициент диффузии D , а так называемую микровязкость реакционной среды, понимая под микровязкостью параметр $\eta_{микро}$, связанный с D обратной зависимостью (например, по известному уравнению Стокса – Эйнштейна [2]: $D = kT/6\pi R \cdot \eta$, где R – радиус молекулы, η – вязкость среды, T – температура, °К).

В литературе имеется очень мало работ, в которых исследована корреляция f с микроструктурой реакционной среды и масштабы влияния последней на величину эффективности инициирования.

В настоящей работе изучено влияние микроструктуры реакционной среды на величины k_i или f в среде следующих олигоэфиракрилатов (ОЭА): диметакрилаттриэтиленгликоль (ТГМ-3), диметакрилат-(*бис*-триэтиленгликоль)фталат (МГФ-9), тетраметакрилат-(*бис*- trimетилолпропан)адипинат (МТПА) и гексаметакрилат-(*бис*-пентаэритрит)адипинат (МПА). В качестве источников свободных радикалов использовали ДАК. Процесс инициирования изучен применительно к двум реакциям: полимеризации олигоэфиракрилатов и радикально-цепного окисления ОЭА молекулярным кислородом.

Олигомеры очищали по методике, описанной ранее [3], хлорбензол,

использованный в качестве растворителя, очищали как в [4]; ДАК дважды перекристаллизовывали из этилового спирта; гидрохинон очищали многократной возгонкой, а 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид перекристаллизовывали из гептана.

Ингибиторным методом по длительности индукционного периода (ДИП) [5] с гидрохиноном измеряли константу скорости инициирования ДАК для всех исследуемых ОЭА и их растворов в хлорбензоле во всем диапазоне концентраций олигомера (10–100 об. %) в интервале температур 60–80° (табл. 1). Кроме того, величину k_i ДАК определяли в тех же

Таблица 1

Кинетические характеристики инициирования ДАК в олигоэфиракрилатах

Название олиго-мера	T, °C	$k_i \cdot 10^6$ (сек ⁻¹) при концентрации олигомера в хлорбензоле, об. %								Метод измерения
		100	80	60	40	20	10	5	0	
ТГМ-3	50	1,62								ДИП, в присутствии O ₂
	60	9,70								
	70	35,8	40,4		53,3	59,4	60,3			
МГФ-9	60	3,8	6,3	8,0	11,6	15,2				ДИП
		3,0								
	70	19,9	31,6	43,3	61,5	62,8	66,7			ДИП, в присутствии O ₂
			19,0	29,0	40,0		63,0			
		57,1	116		193	216				
МГФ-9	80	58,0	96		180	204				СРСР
		10,0								
МТПА	60	34,0	43	48		64				ДИП
	70									
	80	135	160	173	189	214	203			
МПА	60		6,4	8,5	10,5	12,3	14,3			СРСР, в отсутствие O ₂
	70		22,2	33,5	40,2	49,8	60,5			
	80		86,5	143	168	220	217			
МПА	60		8,0	7,5	11,0	13,2	14,3			ДИП, в присутствии O ₂
	70		22,4	43,9	54,0	63,0	66,5			
	80		110	164	186	213	219			
МПА	80	125	144		181	200				СРСР, в отсутствие O ₂

Примечание. Точность измерения констант $\pm 10\%$.

условиях по скорости расходования стабильного радикала (СРСР) 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида (табл. 1). Как видно из табл. 1, значения констант скоростей инициирования, полученные двумя независимыми методами, дают близкие величины. Константа скорости распада инициатора ДАК (табл. 2), также определенная по скорости расходования стабильного радикала по методике [6], хорошо согласуется с литературными данными [7–10] и не зависит от свойств среды в принятых экспериментальных условиях.

С помощью капиллярного вискозиметра Оствальда, согласно методике [11], была измерена для всех использованных систем в интервале температур 20–80° макроповязкость $\eta_{\text{макро}}$ (рис. 1, а). Методом парамагнитного зонда [12] для растворов МГФ-9 и МПА в хлорбензоле измерена врачающаяся подвижность радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида, откуда рассчитаны величины микроповязкости $\eta_{\text{микро}}$ (рис. 1, б).

Известно, что элементарный акт радикального инициирования является диффузионно-контролируемым на стадии выхода инициирующего радикала из «клетки». Такой механизм предполагает характер изменения k_i или f от вязкости среды [13] согласно уравнению

$$(1-f)/f = \eta / \text{const} \quad (1)$$

Как видно из рис. 2, зависимость константы скорости инициирования от концентрации олигомера МГФ-9 в хлорбензоле даже качественно отличается от зависимости, описанной уравнением (1). Так, например, при переходе от олигомера к растворителю макроязкость реакционной среды

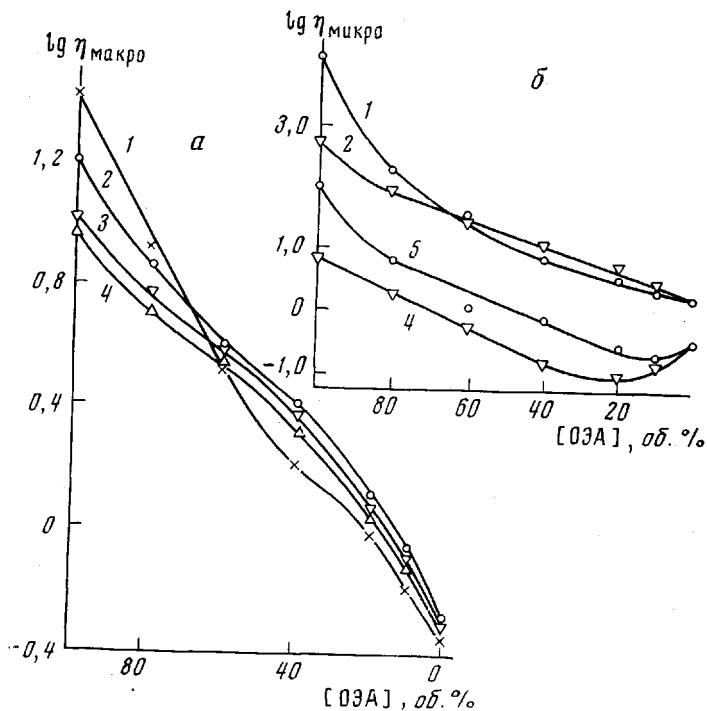


Рис. 1. Зависимость макро- (а) и микровязкости (б) растворов МПА (1, 5) и МГФ-9 (2-4) в хлорбензоле от концентрации олигомеров:
а – при 80 (1, 4), 60 (2) и 70° (3); б – при 0 (1, 2) и 30° (4, 5)

падает в 25 раз при 80° (рис. 1, а), а k_i увеличивается лишь в 1,5 раза в отсутствие кислорода и примерно в 3 раза в его присутствии (табл. 1), в то время как, согласно уравнению (1), k_i в тех же условиях должна увеличиваться примерно в 3 раза в отсутствие O_2 и в 6 раз в его присутствии. При увеличении концентрации растворителя до определенного значения

Таблица 2

Константы скорости распада и эффективность инициирования ДАК для растворов МГФ-9 в хлорбензоле при 80°

ОЭА, об.%	$\eta_{\text{макро}}$, спусаж	$k_{\text{расп}} \cdot 10^4$, сек^{-1}	f	
			в отсутствие O_2	в присутствии O_2
100	9,13	1,42	0,42	0,18
80	5,07	1,71	0,50	0,30
60	3,50	1,67	0,54	–
40	2,12	1,68	0,59	0,56
20	1,12	1,70	0,67	0,64
10	0,79	1,42	0,64	–
0	0,37	1,56	0,54	0,54
среднее		$1,60 \pm 0,18$		

Примечание. Значения f рассчитаны по уравнению $f = k_i / 2k_{\text{расп}}$ при среднем значении $k_{\text{расп}} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$. Эффективность инициирования в отсутствие ОЭА означает, какая доля радикалов, образующихся при распаде ДАК, вступает во взаимодействие с ингибитором в среде растворителя хлорбензола.

(зависящего от температуры) k_i растет, достигая максимального значения, и падает при увеличении доли растворителя. Подобный экстремальный характер имеет и зависимость микровязкости * (рис. 1, б). Это позволяет высказать предположение, что именно микровязкость реакционной среды влияет на элементарный акт процесса инициирования. Наличие максимума на зависимости k_i — состав (рис. 2) (и соответственно минимума на зависимости $\eta_{\text{микро}}$ — состав (рис. 1, б)) можно объяснить с точки зрения существования разного типа упаковки молекул в олигомере и растворителе. Каждый тип упаковки обусловливает соответствующие диффузионные затруднения на стадии выхода инициирующего радикала из «клетки». При разбавлении олигоме-

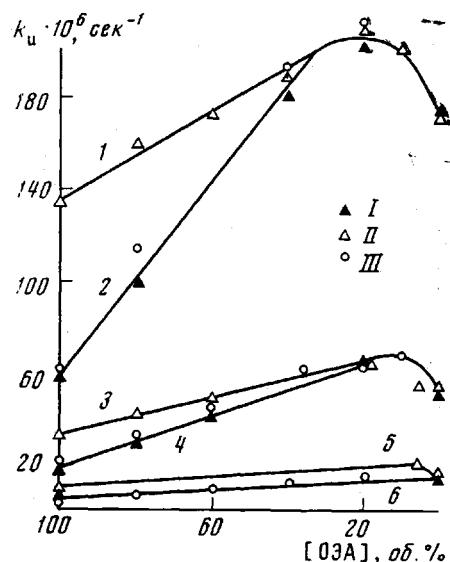


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости k_i ДАК для растворов МГФ-9 в хлорбензоле от концентрации олигомера при 80 (1, 2), 70 (3, 4), 60° (5, 6): I, II — величины k_i определены по СФСР в присутствии и отсутствие кислорода соответственно, III — ДИП в присутствии кислорода

Рис. 3. Зависимость энергии активации реакции инициирования ДАК для МГФ-9 в хлорбензоле в присутствии (1) и отсутствие (2) кислорода от концентрации олигомера

ра растворителем в системе увеличивается доля молекул другого состава (по сравнению с молекулами олигомера). Комбинация разнородных по форме и размерам молекул приводит к новому, более рыхлому типу упаковки, в результате чего k_i возрастает. С дальнейшим увеличением концентрации растворителя степень и плотность упаковки проходит через экстремальное значение и, наконец, снова реализуется достаточно плотная упаковка, характерная для молекул растворителя. Такое изменение типа упаковки влияет на подвижность инициирующего радикала, что находит свое отражение в экстремальной зависимости k_i — состав (рис. 2).

Для подтверждения влияния микроструктуры реакционной среды на выход инициирующего радикала из «клетки» представлялось целесообразным определить k_i для радикала другого размера или формы, нежели цианизопропильный (R'). С этой целью был проведен эксперимент (табл. 1) с тем же ДАК, но в присутствии кислорода. Как показали результаты опыта, величина k_i в присутствии кислорода ниже, чем в бескислородных опытах (рис. 2, табл. 1). Этот факт можно объяснить в рамках изложенной выше структурной модели, если предположить, что ДАК дает с кислоро-

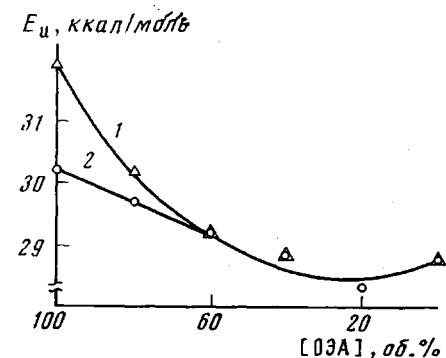


Рис. 3

* Прямого количественного сопоставления k_i и $\eta_{\text{микро}}$ сделать не удалось, так как микровязкость методом парамагнитного зонда [12] можно измерять лишь в низкотемпературной области (в данном случае не выше 30°). Это ограничение связано с тем, что теория быстрых вращений применима только до $v=10^{10}$ сек⁻¹.

дом комплекс, распад которого приводит сразу к образованию в клетке радикалов RO_2 . При этом влияние кислорода нельзя отнести за счет увеличения доли радикалов, выходящих из «клетки» по радикально-акцепторному механизму (за счет реакции $\text{R} + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2$ вне «клетки»), так как в этом случае величина k_i в присутствии кислорода могла бы только возрастать, а не уменьшаться, как это наблюдается экспериментально. Таким образом, в случае диффузионного выхода радикала из «клетки» структурные затруднения определяют разницу в величинах k_i для радикалов* R и RO_2 . В области максимально рыхлой упаковки жидкого субстрата диффузионные затруднения при выходе радикала RO_2 перестают играть решающую роль, и величина k_i становится такой же, как и в бескислородных опытах.

На рис. 3 представлена зависимость энергии активации процесса инициирования E_a от состава субстрата. Характер изменения величины E_a от состава имеет одинаковый вид с зависимостью k_i — состав, что также хорошо коррелирует с высказанными выше предположениями о влиянии микроструктуры субстрата на выход из «клетки» радикалов R и RO_2 .

Обращает на себя внимание еще один экспериментальный факт: максимальное значение k_i при разбавлении олигомеров хлорбензолом при одинаковой температуре в пределах ошибки эксперимента имеет одну и ту же величину для всех исследуемых ОЭА (табл. 1). Кроме того, максимальное значение константы скорости инициирования при уменьшении температуры смещается в сторону увеличения доли растворителя (рис. 2). Этот факт можно интерпретировать, если предположить, что плотность упаковки как в растворителях, так и в олигомерах определяется степенью ассоциации, и молекулы одного сорта служат разрушителями ассоциатов другого сорта.

Таким образом, суммируя изложенное выше, можно сделать вывод, что микроструктура олигомеров оказывает влияние на элементарный акт радикального инициирования на стадии выхода радикала из «клетки», а определение величины k_i в зависимости от концентрации олигомера может служить своеобразным кинетическим зондом исследования микроструктуры растворов олигомеров и мономеров.

Авторы приносят благодарность Б. Р. Смирнову за участие в обсуждении результатов.

Ярославский политехнический институт
Отделение института химической
физики АН ССР

Поступила в редакцию
, 7 V 197

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Frank, E. Rabinowich, Trans. Faraday Soc., 30, 120, 1934.
2. X. C. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
3. M. M. Могилевич, M. I. Архипов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1960, № 6, 12.
4. A. Вайсбергер, Э. Прокшаэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
5. B. Ф. Цепалов, Е. М. Коцюба, Изв. АН ССР, серия химич., 1967, 1220.
6. B. R. Смирнов, A. I. Малахов, Высокомолек. соед., A9, 1112, 1967.
7. Van Hook, A. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 80, 779, 1958.
8. W. Hoffmann, W. Saner, Plaste und Kautschuk, 19, 8, 1972.
9. A. E. Moroni, Makromolek. Chem., 105, 43, 1967.
10. M. Talat-Erben, S. Bywater, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3712, 1955.
11. A. Вайсбергер, Физические методы органической химии, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1960.
12. A. Л. Бучаченко, A. M. Вассерман, Стабильные радикалы, «Химия», 1973.
13. Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, С. С. Иванчев, Т. Г. Подлинная, Высокомолек. соед., B11, 761, 1969.

* По-видимому, выход сферической частицы из «клетки» происходит по механизму «качения», т. е. каждый поворот на определенный угол сопровождается перемещением центра тяжести в пространстве. В случае анизометрической формы радикала RO_2^* накладываются дополнительные структурные затруднения: увеличивается время его жизни в «клетке» и соответственно вероятность рекомбинации.