

УДК 541(64+459)

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОЛИГОМЕРОВ
С ПЕРЕКИСНЫМИ КОНЦЕВЫМИ ГРУППАМИ
В РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ**

**Глазомицкий К. Л., Поляков Ю. Н., Смирнов Р. Ф.,
Юрченкова Т. Н., Чеголля А. С., Роскин Е. С.**

Озонированием концевых акрилатных групп олигомера получен бифункциональный олигомер с перекисными концевыми группами. Изучены кинетические особенности процесса озонирования и определены константы скорости реакции. Синтезированный олигомер охарактеризован по молекулярной массе, плотности, показателю преломления; его структура подтверждена ИК-спектрами, расчетами молекулярной рефракции и содержанием активного кислорода. Определены кинетические параметры разложения перекисных групп олигомера и установлено, что процесс подчиняется уравнению первого порядка. Проведено фракционирование продуктов разложения и их идентификация. На основе полученных данных предложена схема разложения перекисных групп олигомера. Показана возможность применения таких олигомерных систем в качестве инициаторов радикальных процессов и установлены кинетические закономерности.

Особый интерес к реакционноспособным олигомерам, возникший в последние годы, обусловлен рядом уникальных свойств, присущих этому классу соединений (например, малые усадки и незначительные внутренние напряжения при их превращении в высокополимеры). Применение олигомеров в полимерной химии позволяет создавать принципиально новые материалы с заданными свойствами [1, 2] и наряду с этим улучшать физико-механические характеристики уже известных путем введения олигомеров в качестве модифицирующих добавок [3].

Реакционноспособные олигомеры могут содержать разнообразные концевые группы ($-NH_2$, $-COOH$, $-Cl$, $-OH$, $-O-O$ и др.). При введении олигомеров с перекисными концевыми группами в полимеризационную систему можно рассматривать их как инициаторы полимеризации и как сомономеры. Следует отметить, что уже при простом добавлении этих олигомеров в полимер они играют роль практически немигрирующих и невыпотевающих пластификаторов. Использование олигомерных инициаторов позволяет проводить полимеризационные процессы без больших тепловыделений и вести их в узком, практически изотермическом режиме. Поэтому важной задачей является направленная разработка методов синтеза олигомеров, исследование структуры, а также механизма и кинетики их превращения в высокополимеры.

Олигомер с перекисными концевыми группами получали озонированием [4, 5] α, ω -олигоэфирокрилата промышленного производства [6], а изучение кинетических особенностей реакции проводили по методике, разработанной под руководством Якубчик [7].

Кинетику разложения перекисных групп олигомера изучали с помощью ИК-спектроскопии [8] в кюветах и в тонком слое на спектрофотометрах ИКС-22А и UR-10.

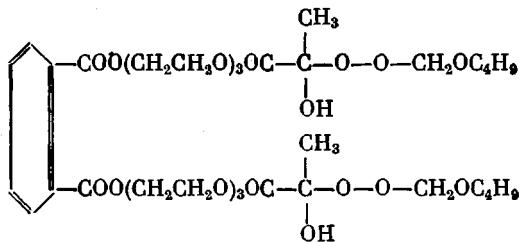
Кинетические данные получены дилатометрическим методом. Молекулярную массу определяли збуллиоскопией, процент активного кислорода — иодометрически [9].

Анализ продуктов распада перекисных групп олигомера проводили с использованием ГЖХ [10].

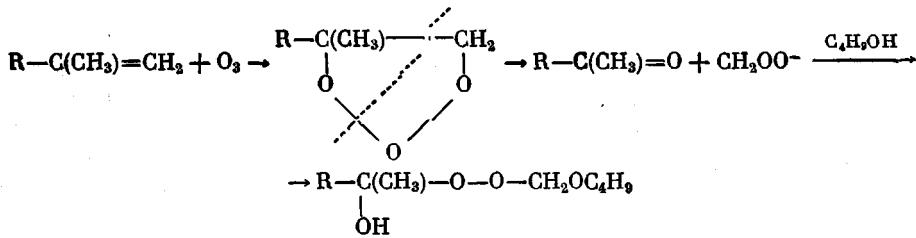
Синтез олигомера с перекисными концевыми группами осуществляли озонированием α , ω -метакрил-(бис-триэтиленгликоль)фталата промышленного производства в растворе хлороформа при -40° — -70° .

Полученные кинетические данные позволили рассчитать значения констант реакции по озону, которые в указанном интервале температур изменялись от 1,0 до $1,4 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$, и энергию активации, равную $1,5 \pm 0,5$ ккал/моль. Анализ кривых озонирования показал, что реакционная способность обеих акрилатных групп одинакова и не меняется в процессе озонирования. Полная конверсия концевых акрилатных групп олигомера достигается при -40° за 11 мин., при -59° за 13,5 мин. и при -70° за 15 мин.

В результате озонирования, после вакуумирования хлороформа, был получен олигомер структуры



Образование предполагаемой структуры происходит согласно механизму озонирования для олефинов, выдвинутому Криге [11]



Такая структура нашла свое подтверждение при дальнейшем исследовании структуры и свойств синтезированного олигомера, который представлял собой вязкую жидкость с желтоватой окраской, ММ: найдено 840, вычислено 810; $O_{\text{акт}}$: найдено 3,84; вычислено 3,95%; d_{20}^{20} 1,1873; n_D^{20} 1,48354; MR : найдено 195,03; вычислено 195,14; чистота по активному кислороду 97%.

Структура олигомера подтверждена ИК-спектрами, имеющими полосы: 3520 см $^{-1}$, относящуюся к валентным колебаниям гидроксильных групп; 3440 см $^{-1}$ — колебания водородных связей; 2930 и 2860 см $^{-1}$ — антисимметричные и симметричные валентные колебания С—Н-групп; 1745 и 1725 см $^{-1}$ — валентные колебания карбонильных групп; 1380 см $^{-1}$ — симметричные колебания СН-групп. Следует отметить, что полоса 3440 см $^{-1}$ может относиться как к внутри-, так и к межмолекулярным водородным связям; при разбавлении данная полоса постоянна как по частоте, так и по относительной интенсивности. Поэтому ее с уверенностью можно отнести к внутримолекулярным водородным связям [12]. Этот факт подтверждает и то, что при снятии спектра в тонком слое полосы 3520 и 3440 см $^{-1}$ сливаются в одну широкую полосу и разделение наблюдается только в случае применения неполярных растворителей.

Возможность использования этой олигомерной перекиси в процессах полимеризации определяется кинетическими параметрами термического разложения перекисных групп. Процесс разложения перекисных групп

подчиняется уравнению первого порядка. Определенные методом ИК-спектроскопии константы скоростей реакции термического разложения перекисных групп олигомера k_p , составляли $2,0 \cdot 10^{-5}$ (80°); $5,0 \cdot 10^{-5}$ (90°) и $12,0 \cdot 10^{-5}$ (100°) сек^{-1} , а энергия активации разложения — $24 \pm 2 \text{ ккал/моль}$.

При термическом разложении выделяются газообразные продукты; после 100%-ного распада перекисных групп выделено три фракции: первая (2,8 вес.%) — летучая при $20\text{--}25^\circ$, вторая (24,6 %) — кипящая в интервале температур $25\text{--}60^\circ$ и третья (72,6 %) — олигомерный остаток, представляющий собой вязкую жидкость светло-желтой окраски. Методом ГЖХ установлено, что первая фракция состоит в основном из метана с небольшим содержанием углекислого газа. Следует отметить, что при

полном разложении всех перекисных групп теоретически должно выделяться 2 моля метана и 0,2 моля углекислого газа на 1 моль олигомера, что и было подтверждено хроматограммами. Вторую фракцию удалось разделить на пять компонентов, из них три были идентифицированы: ацетальдегид, пропионовый альдегид и амилацетат.

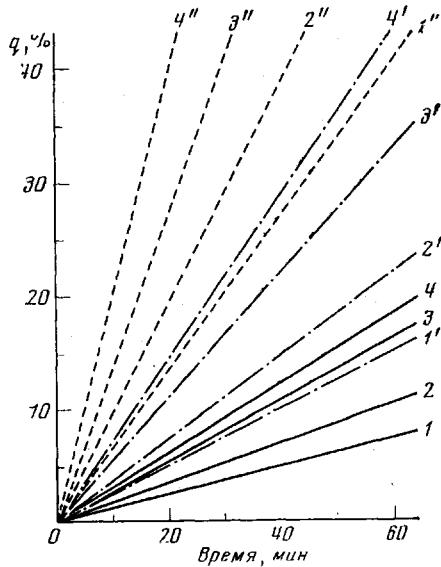


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скорости накопления полимера q от времени при 80 (1—4), 90 (1'—4'), 100° (1''—4'') и концентрации олигомерного инициатора $c_i=0,025$ (1—1''), $0,05$ (2—2''), $0,1$ (3—3'') и $0,2$ моль/л (4—4'')

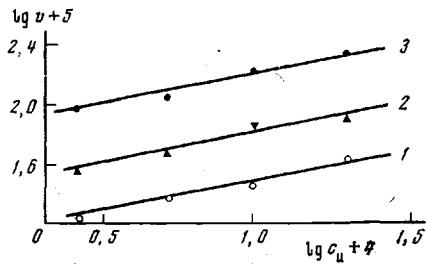


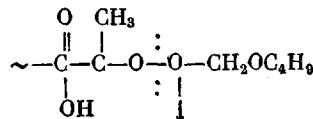
Рис. 2

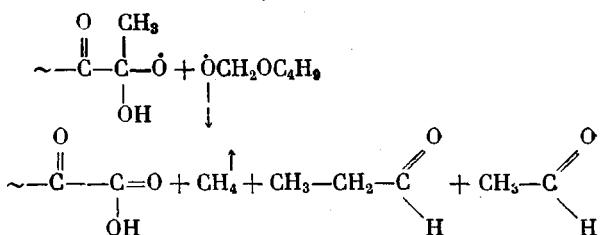
Рис. 2. Зависимость логарифма скорости полимеризации стирола от логарифма концентрации олигомерного инициатора при температуре полимеризации 80 (1), 90 (2), 100° (3)

В ИК-спектре олигомерной фракции по сравнению со спектром исходного олигомера исчезли полоса 1380 см^{-1} колебаний симметричных $-\text{CH}_3$ -групп и полоса 1180 см^{-1} — колебаний перекисных групп.

Анализ коротковолновых областей спектра олигомера до и после разложения показал, что изменения интенсивности и положения полос 3520 и 3440 см^{-1} незначительны, однако по мере термического распада перекисных групп появляется и возрастает по интенсивности полоса 3100 см^{-1} , характеризующая наличие концевых карбоксильных групп. Изменение интенсивности полос валентных колебаний карбонильных групп в районе $1725\text{--}1690 \text{ см}^{-1}$ не наблюдалось.

Таким образом, на основании изложенного выше можно предположить, что термическое разложение перекисных групп олигомера может протекать по следующей схеме:





Свойства олигомерного продукта, получившегося после разложения концевых перекисных групп олигомера: ММ: найдено 600; вычислено 574; d_{20}^{20} 1,2049; n_D^{20} 1,4660; МР: найдено 132,26; вычислено 132,75.

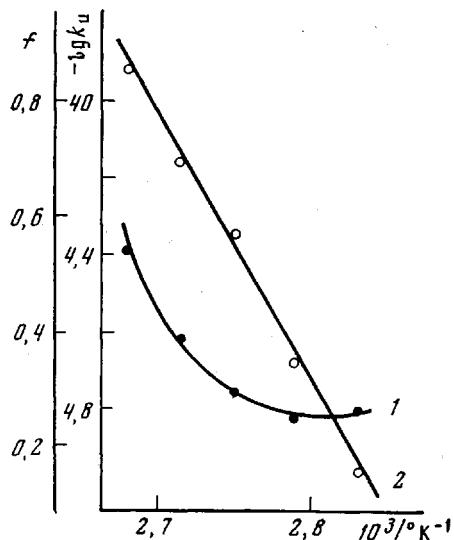


Рис. 3. Изменение эффективности (1) и скорости инициирования полимеризации (2) с повышением температуры

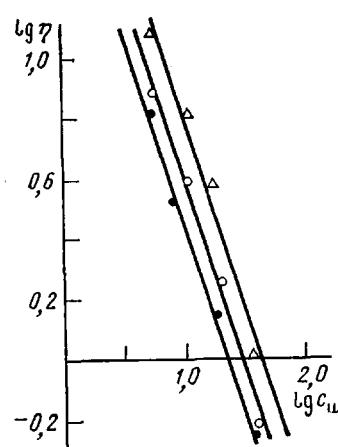


Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости образующего полимера от концентрации олигодиперекиси при 80 (Δ), 90 (\circ) и 100° (\bullet)

Исследование термического разложения и продуктов распада олигомера, содержащего перекисные концевые группы, позволило перейти к изучению его поведения в процессах радикальной полимеризации.

Кинетика полимеризации стирола в массе под действием олигомера с перекисными концевыми группами была исследована дилатометрическим методом в интервале температур 70–100°. Концентрацию инициатора варьировали от 0,025 до 0,2 моль/л. Результаты измерений приведены на рис. 1. Исходя из полученных данных, была определена зависимость логарифма скорости полимеризации стирола от логарифма концентрации инициатора при различных температурах (рис. 2).

По наклону прямых рассчитан порядок реакции полимеризации по инициатору, который имеет одну и ту же величину в исследуемом интервале температур и равен $0,50 \pm 0,01$. Из этого следует, что скорость полимеризации в данном случае может быть описана обычным кинетическим уравнением для инициирования радикальной полимеризации [13], и доля участия первичных радикалов в реакции дезактивации очень мала. Последнее, очевидно, связано с незначительной концентрацией первичных радикалов в полимеризационной системе, иначе при таких больших скоростях полимеризации обрыв на первичных радикалах должен проявляться достаточно резко [14].

Суммарная энергия активации полимеризационного процесса E_a в присутствии олигомера с перекисными концевыми группами равна $20 \pm$

± 2 ккал/моль. Если обрыв растущих полимерных цепей стирола происходит в результате рекомбинации радикалов и $E_r = 0,5$, $E_0 = 6,5$ ккал/моль, то $E_n = 27$ ккал/моль [15]. Достаточно хорошее совпадение значений E_n и E_r перекисных групп олигомера свидетельствует о том, что первичные радикалы, инициирующие полимеризацию на ранних стадиях, образуются преимущественно в результате их мономолекулярного термического распада.

На основании полученных данных по кинетике распада перекисных групп олигомера и кинетике полимеризации установлена зависимость эффективности инициатора от температуры и рассчитаны значения констант инициирования (рис. 3). Можно предположить, что эффективность инициирования можно повысить за счет увеличения температуры, однако значительное повышение температуры может приводить к деструкции олигомера.

Установлены также зависимости длины цепи образующего полимера от концентрации олигомерного инициатора. На рис. 4 приведены значения характеристической вязкости от концентрации, так как рассчитать среднюю степень полимеризации пока не представляется возможным.

Следует отметить, что для процесса радикальной полимеризации, возбуждаемого термоинициированием, с увеличением концентрации вводимой олигомерной перекиси возрастает число фрагментов олигомера, входящих в цепь полимера, что связано с передачей цепи через молекулу инициатора. По-видимому, эффект клетки является основным фактором, снижающим эффективность инициирования олигомеров с перекисными концевыми группами в радикальных процессах [16].

Олигомер, используемый при инициировании полимеризации стирола, содержит только концевые перекисные группы. Полное исчезновение валентных колебаний С—С-связей концевых акрилатных групп (1635 см^{-1}) подтверждает полное их превращение в перекисные группы [17].

Использование олигомеров с перекисными концевыми группами в качестве инициаторов полимеризации позволяет получать линейные, хорошо растворимые полимеры, конструировать макромолекулы и получать полимеры с заданными свойствами. Тот факт, что получаемые полимеры линейны, позволяет, в отличие от трехмерных структур, легко перерабатывать их в изделия.

Ленинградский институт текстильной
и легкой промышленности им. С. М. Кирова
Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
13 XII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970, стр. 252.
2. E. Tsuchida, J. Shinokara, J. Soc. Organ. Synthetic Chem., Japan, 22, 33, 1964.
3. А. А. Берлин, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Г. П. Карпачева, Б. А. Кренцель, Г. В. Хутарева, Химия полисопряженных систем, «Химия», 1972, стр. 223.
4. А. Т. Меняйло, М. В. Поспелов, О. Р. Калико, Сб. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисление, «Химия», 1969, стр. 117.
5. А. А. Сыров, Т. А. Кузнецова, С. С. Иванчев, А. А. Берлин, Авт. свид. 451688, 1973; Бюлл. изобретений, 1974, № 44.
6. А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Е. Ф. Исаева, Высокомолек. соед., 1, 951, 1959.
7. А. И. Якубчик, Н. Г. Касаткина, Т. Е. Павловская, Ж. общ. химии, 25, 1473, 1955.
8. Ю. Н. Анисимов, Диссертация, 1966.
9. L. S. Silbert, D. Swern, J. Amer. Chem. Soc., 81, 2364, 1959.
10. Б. Г. Беленский, В. А. Орестова, Ю. Н. Поляков, Авт. свид. 249752, 1969; Бюлл. изобретений, 1969, № 25.
11. R. Criegee, Liebigs Ann. Chem., 583, 1, 1953.
12. W. Lüttke, R. Mecke, J. Phys. Chem., 56, 196, 1950.
13. Д. Хэм, Полимеризация виниловых мономеров, «Наука», 1973, стр. 121.
14. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 19, 39.
15. A. Tobolsky, B. Baysal, J. Polymer Sci., 11, 471, 1953.
16. B. Baysal, A. Tobolsky, J. Polymer Sci., 8, 529, 1952.
17. R. B. Barner, R. C. Gore, U. Liddel, V. Z. Williams, Infra-red-Spectroscopy, N. Y., 1944, № 4, p. 236.