

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

1977

№ 7

УДК 541(64+127) : 547.315

НЕКОТОРЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА-1,3 В РАСТВОРЕ, ИНИЦИИРОВАННОЙ АЗОДИНИТРИЛЬНЫМ И ПЕРЕКИСНЫМ ИНИЦИATORAMI, СОДЕРЖАЩИМИ АТОМЫ ГАЛОГЕНОВ

*Пронин Б. Н., Баранцевич Е. Н., Шумний Л. В.,
Иванчев С. С.*

С целью выбора условий получения «жидких» полидиенов с концевыми реакционноспособными галоидными атомами определены кинетические параметры полимеризации бутадиена-1,3 в различных растворителях, инициированной 4,4'-азо-бис-(1-бром-4-циан-*n*-пентаном) и перекисью *n*-(хлорметил)бензоила. При использовании перекиси *n*-(хлорметил)бензоила обнаружены отклонения кинетики полимеризации от идеальной, вызванные влиянием растворителя на процесс полимеризации.

В последнее время синтезированы «жидкие» низкомолекулярные диеновые полимеры с концевыми реакционноспособными атомами галогенов [1–3], позволяющие получать вулканизаты с улучшенными физико-механическими характеристиками [4–6]. «Жидкие» дигалоидполидиены могут отверждаться при комнатной температуре, процесс их отверждения нечувствителен к влаге [6, 7], а низкая вязкость отверждаемых композиций улучшает технологию получения готовых изделий.

Синтез низкомолекулярных полидиенов с концевыми реакционноспособными галоидными атомами можно осуществлять путем радикальной растворимой полимеризации с использованием симметричных дигалоидсодержащих инициаторов [2, 3].

В литературе нет сведений о влиянии строения использованных нами инициаторов на особенности протекания полимеризационного процесса. Поэтому с целью выяснения оптимальных условий проведения процесса была изучена кинетика полимеризации бутадиена-1,3 в различных растворителях при использовании 4,4'-азо-бис-(1-бром-4-циан-*n*-пентана) (АБП) и перекиси *n*-(хлорметил)бензоила (ПХБ) в качестве инициаторов. При выборе структуры последних исходили из необходимости обеспечить требуемую активность галоидных атомов в реакции отверждения синтезированных дигалоидполидиенов [8].

АБП синтезировали из 4,4'-азо-бис-(4-циан-*n*-пентан-1-ола) согласно [3]. Чистота продукта по содержанию Br — 99,6 вес. %. ПХБ синтезировали в соответствии с методом, изложенным в работе [2]. Чистота продукта по содержанию активного O — 98,6 вес. %.

Бутадиен-1,3 использовали с содержанием основного вещества не менее 99,6 вес. %. Ацетон марки ч.д.а. и толуол марки о.с.ч. перед перегонкой в глубоком вакууме дополнительного очищали. ТГФ марки ч. абсолютировали и тщательно очищали от перекисных соединений.

Кинетику полимеризации изучали с использованием дилатометрической методики. Дилатометры тщательно освобождали от следов кислорода и заполняли растворителем и мономером перегонкой их в вакууме (10^{-4} tor). Точность терmostатирования при полимеризации составляла $\pm 0,02^\circ$.

В случае использования АБП константы скорости распада инициатора $k_{расп}$ и эффективности инициирования f были найдены из экспериментальных зависимостей

конверсии мономера от времени с использованием метода итераций [9]. Расчет производили на ЭВМ «Мир-2».

При использовании ПХБ $k_{\text{расп}}$ и f определяли методом ингибирования с помощью ЭПР-спектроскопии. В качестве ингибитора был использован 2,2,6,6-тетраметил-4-оксициперидин-1-оксил, перекристаллизованный из смеси гексан – диэтиловый эфир (3 : 1 по объему). Спектры ЭПР снимали на спектрометре ЭПА-2 при комнатной температуре в случае полимеризации в толуоле и ТГФ и при -196° – в ацетоне (в жидком состоянии ацетон сильно поглощает радиоволны трехсанитметрового диапазона). Константы найдены из экспериментальных зависимостей конверсии инициатора от времени, определяемой изменением концентрации свободных радикалов ингибитора.

Таблица 1

Значения порядков реакции полимеризации бутадиена-1,3 в различных растворителях, инициированной АБП и ПХБ

Формулы инициаторов	Растворители	Порядок по мономеру	Порядок по инициатору
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{BrCH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2\text{Br} \\ \qquad \\ \text{CN} \qquad \text{CN} \end{array}$	Ацетон Толуол	$1,03 \pm 0,02$ $1,01 \pm 0,01$	$0,49 \pm 0,02$ –
$\begin{array}{c} \text{ClCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \qquad \\ \text{O} \qquad \text{O} \end{array}$	Ацетон Толуол ТГФ	$1,00 \pm 0,03$ $1,25 \pm 0,04$ $1,01 \pm 0,02$	$0,58 \pm 0,04$ $0,49 \pm 0,03$ $0,53 \pm 0,01$

В табл. 1 приведены результаты изучения влияния природы растворителя на порядок реакции полимеризации бутадиена-1,3 по мономеру и по инициатору. Из полученных данных видно, что в случае использования ПХБ кинетика полимеризации является неидеальной. При проведении полимеризации в толуоле наблюдается отклонение порядка реакции по мономеру, а в ацетоне и ТГФ – по инициатору.

Роль и характер влияния растворителей до сих пор остается дискуссионным вопросом радикальной полимеризации. Критический обзор состояния этой проблемы наиболее полно был сделан Бэмфордом [10], который указал на то, что ни одна из существующих гипотез не может полностью объяснить экспериментальные результаты, полученные различными авторами. Хотя в настоящее время с наибольшим вниманием обсуждается гипотеза Хенричи-Оливе и Оливе [11, 12], согласно которой влияние растворителя проявляется на стадии роста полимерных цепей, полученные нами данные при полимеризации в толуоле не согласуются с представлениями указанных авторов. Изменение порядка по мономеру при переходе от АБП к ПХБ не может быть отнесено за счет стадии роста. Подобное несоответствие отмечено в работе Бёнета с сотр. [13], которые нашли, что при переходе от ДАК к перекиси бензоила отношение t_s/t_m (времени жизни комплексов макрорадикалов с молекулами растворителя ко времени жизни комплексов с молекулами мономера) изменилось от 0,75 до 0,98.

Приведенные данные указывают на то, что растворитель оказывает влияние также и на стадию инициирования.

Что касается отклонений от идеальной кинетики, наблюдавшихся при полимеризации в ацетоне и ТГФ и проявляющихся в значениях порядка реакции по инициатору, они могут быть связаны с вырожденной передачей цепи радикалами инициатора на растворитель. Наличие такой передачи цепи при полимеризации в толуоле может не вызвать указанных отклонений в связи с близкой активностью растущего и бензильного радикалов и меньшей вероятностью передачи цепи на толуол.

Идеальная кинетика в случае использования АБП позволила определить $k_{\text{расп}}$ и f из зависимости конверсии мономера от времени [9]. Применение метода ингибирования в данном случае является сомнительным,

так как недавно было показано [14], что используемый нами ингибитор может иметь стехиометрический коэффициент $\mu > 1$, как полагают авторы, за счет отрыва H-атома от радикала инициатора с образованием двойной связи и последующей регенерации ингибитора. Эта реакция, если она имеет место, характерна для всех азодинитрильных инициаторов типа ДАК, который был использован в приведенной работе.

Так как неидеальная кинетика полимеризации, инициированной ПХБ, исключает возможность применения модифицированного метода «пределных превращений» [9], для определения $k_{\text{расп}}$ и f , последние были определены методом ингибирования.

Таблица 2.

Значения $k_{\text{расп}}$ и f при 70° для ПХБ в различных растворителях и в их смеси с мономером (M), полученные методом ингибирования

Реакционная среда	ЭПР-спектроскопия					Дилатометрия			
	ε	$\frac{[\text{In}^{\cdot}]_0}{2[\text{C}]_0}$	θ	f	$k_{\text{расп}} \cdot 10^5, \text{сек}^{-1}$	$k_{\text{расп}} \cdot f \cdot 10^5, \text{сек}^{-1}$	$\frac{[\text{In}^{\cdot}]_0 \cdot 10^2}{2[\text{C}]_0}$	$\tau_{\text{ин}}, \text{сек.}$	$k_{\text{расп}} \cdot f \cdot 10^5, \text{сек}^{-1}$
Толуол	2,38	0,963	1,06	0,91	0,88	0,80	—	—	—
ТГФ	7,39	0,986	1,12	0,88	1,15	1,01	—	—	—
Ацетон	20,74	1,010	1,09	0,93	2,07	1,92	—	—	—
Толуол+М	—	0,963	1,07	0,90	0,83	0,75	2,76	3840	0,72
ТГФ+М	—	0,986	1,12	0,88	1,09	0,96	3,36	3600	0,93
Ацетон+М	—	1,010	1,09	0,93	1,82	1,68	2,96	1650	1,79

Для *n*-(хлорметил)бензоатных радикалов рассмотренная реакция с ингибитором невозможна из-за отсутствия лабильного H-атома, отрыв которого мог бы привести к устойчивому соединению. Это подтверждается в наших экспериментах отсутствием замедления начальной скорости полимеризации после периода ингибирования. Поэтому стехиометрический коэффициент был принят равным 1.

Константы скорости распада ПХБ определяли по изменению концентрации ингибитора во времени с использованием ЭПР-спектроскопии согласно уравнению

$$k_{\text{расп}} t = -\ln [1 - \theta(1 - h_n)],$$

где

$$\theta = [\text{In}^{\cdot}]_0 / 2f[\text{C}]_0; \quad h_n = h_t / h_0 = [\text{In}^{\cdot}]_t / [\text{In}^{\cdot}]_0,$$

h_0 , h_t и h_n — сумма высот пиков первой производной сигнала в начальный момент времени, в момент времени t и нормализованная высота (доля неизрасходованного ингибитора) соответственно; $[\text{In}^{\cdot}]_0$ и $[\text{In}^{\cdot}]_t$ — концентрации ингибитора в начальный момент времени и в момент времени t ; $[\text{C}]_0$ — начальная концентрация инициатора.

При расчетах величину θ варьировали таким образом, чтобы сумма квадратов отклонений экспериментальных точек от прямой в координатах $t - \ln [1 - \theta(1 - h_n)]$ была минимальной, после чего по наклону прямой определяли $k_{\text{расп}}$, а из значения θ , удовлетворяющего этим условиям, рассчитывали f . Полученные значения $k_{\text{расп}}$ и f представлены в табл. 2, где также приведены величины $k_{\text{расп}} \cdot f$, определенные методом ингибирования из скоростей инициирования. Хорошее совпадение значений $k_{\text{расп}} \cdot f$, определенных из спектров ЭПР и из скоростей инициирования, подтверждают правильность принятой величины стехиометрического коэффициента ингибитора.

Как видно из табл. 2, скорость распада ПХБ возрастает симбатно полярности растворителя с тенденцией к ее уменьшению при добавлении мономера.

Нами были также определены значения $k_{\text{расп}} \cdot f$ из начальных скоростей полимеризации v_0 . В табл. 3 приведены полученные результаты для слу-

Таблица 3

Значение $k_{\text{расп}} \cdot f$ при 70° для ПХБ в различных растворителях, определенные из начальных скоростей полимеризации

Растворитель	$[M]_0$ моль/л	$[C]_0 \cdot 10^2$	$v_0 \cdot 10^5$, моль/л·сек	$k_{\text{расп}} \cdot f \cdot 10^5$, сек ⁻¹	
				$[M]_0^{1,0} \cdot [C]_0^{0,50}$	$[M]_0^m \cdot [C]_0^n$
Толуол	3,03	1,024	0,533	1,28	0,73
	3,00	0,197	0,227	1,23	0,78
	3,04	0,833	0,497	1,37	0,78
	3,00	0,398	0,328	1,27	0,73
	6,02	0,187	0,548	1,88	0,77
	5,01	0,188	0,428	1,65	0,73
				$1,45 \pm 0,13$	$0,75 \pm 0,01$
Ацетон	3,02	1,273	0,478	0,83	1,68
	3,00	0,251	0,187	0,65	1,70
	3,02	0,084	0,103	0,58	1,81
	3,99	0,438	0,340	0,70	1,67
	7,87	0,436	0,683	0,73	1,75
				$0,70 \pm 0,04$	$1,72 \pm 0,02$
ТГФ	3,01	1,301	0,473	0,80	1,03
	3,01	0,597	0,300	0,70	0,97
	3,02	0,806	0,355	0,73	0,97
	3,01	0,203	0,172	0,68	0,98
	3,01	0,403	0,238	0,67	0,92
				$0,72 \pm 0,025$	$0,97 \pm 0,018$

чая идеальной кинетики полимеризации (левая колонка) и неидеальной, т. е. с учетом экспериментально определенных порядков по мономеру и по инициатору (правая колонка). При сравнении данных в табл. 2 и 3 можно видеть, что правильность экспериментально определенных значений порядков скорости полимеризации по мономеру и по инициатору подтверждается, с одной стороны, хорошей сходимостью значений $k_{\text{расп}} \cdot f$, определенных различными методами, с другой — снижением дисперсии этих значений при расчете по уравнению неидеальной кинетики.

Из экспериментальных данных получены аррениусовские выражения, определяющие константу скорости распада АБП

$$k_{\text{расп}} = 2,2 \cdot 10^{15} \exp(-30900/RT) \text{ сек}^{-1}$$

и ПХБ

$$k_{\text{расп}} = 1,0 \cdot 10^{11} \exp(-25000/RT) \text{ сек}^{-1}$$

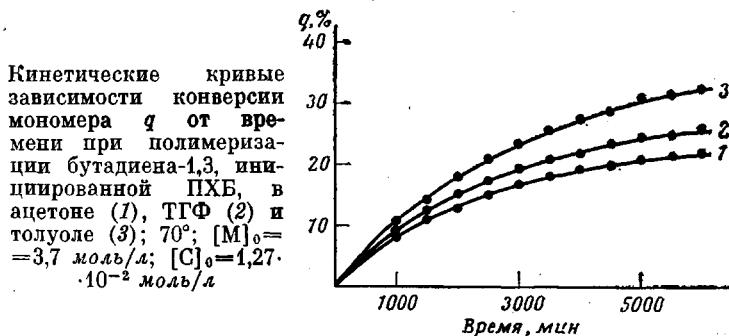
$k_{\text{расп}}$ и f для АБП определены с использованием $k_p/k_0^{1/2} = 3,44 \cdot 10^{-3}$ (л/моль·сек)^{1/2}, найденной в работе [9]. При 70° $k_{\text{расп}} = 4,50 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹, $f = 0,72$.

Как следует из полученных нами результатов и их сравнения с известными в литературе [9, 15], наличие функциональных групп не оказывает заметного влияния на инициирующую способность азодинитрильных инициаторов, что, по-видимому, связано с удаленностью функциональных групп от реакционного центра и отсутствием их специфического взаимодействия.

В случае ПХБ отмечено стабилизирующее влияние заместителя в ароматическом кольце, что, в частности, проявляется в смещении полосы поглощения связи O—O ($\nu_{O-O} = 1006 \text{ см}^{-1}$) в область больших частот (для перекиси бензоила $\nu_{O-O} = 997 \text{ см}^{-1}$). Кроме того, на распад ПХБ оказывает влияние растворитель, что, вероятно, обусловлено сольватацией, поскольку с увеличением полярности растворителя возрастает $k_{\text{расп}}$, причем $E_{\text{расп}}$ во всех изученных растворителях практически не меняется, что было отмечено и для перекиси бензоила [16].

На рисунке представлены кинетические кривые конверсия мономера — времени, из которых следует, что, несмотря на самое низкое значение $k_{\text{пак}} \cdot f$, скорость полимеризации в толуоле значительно выше, чем в ацетоне и ТГФ.

Сопоставляя полученные кинетические результаты, можно сделать вывод, что наиболее предпочтительным растворителем при растворной



полимеризации бутадиена-1,3, инициированной ПХБ, является толуол, который обеспечивает более высокие скорость полимеризации и конверсию мономера.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
6 XII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 1140764, 1969.
2. А. Е. Калаус, Е. Н. Баранцевич, Н. К. Береснева, Т. С. Сабурова, И. Б. Белов, О. П. Барабан, Е. И. Рабинерзон, А. П. Троицкий. Авт. свид. 513983, 1972; Бюлл. изобретений, 1976, № 18.
3. Е. Н. Баранцевич, Б. Н. Пронин, И. Б. Белов, А. Е. Калаус, Н. К. Береснева, А. П. Троицкий. Авт. свид. 455602, 1973; Бюлл. изобретений, 1976, № 21.
4. T. S. Daniel, A. Needham, I. R. Ryne, Rubber Chem. and Technol., 45, 1153, 1972.
5. З. П. Чиркова, В. А. Киняпина, Б. Н. Пронин, В. М. Чернина, Каучук и резина, 1975, № 12, стр. 5.
6. Л. С. Кофман, Г. Н. Петров, А. Е. Калаус, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 19, 676, 1974.
7. T. P. Dolezal, H. A. Pfisterer, I. N. Whate, Rubber Age, 104, 37, 1972.
8. Б. Н. Пронин, Е. Н. Баранцевич, С. С. Иванчев, Высокомолек. соед., А19, 453, 1977.
9. В. П. Карташых, В. А. Драч, Е. Н. Баранцевич, Е. Л. Абраменко, Высокомолек. соед., А19, № 6, 1977.
10. C. H. Bamford, Pure Appl. Chem., 15, 333, 1967.
11. G. Henrici-Olive, S. Olive, Z. phys. Chem., 47, 286, 1965.
12. G. Henrici-Olive, S. Olive, Z. phys. Chem., 48, 35, 1966.
13. G. M. Burnett, G. G. Cameron, Brenda M. Parker, Europ. Polymer J., 5, 231, 1969.
14. М. Д. Гольдфейн, Э. А. Рафиков, Н. В. Кожевников, А. Д. Степухович, А. В. Трубников, Высокомолек. соед., А17, 1671, 1975.
15. M. Talât-Erben, S. Bywater, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3712, 1955.
16. C. Bawn, S. Mellish, Trans. Faraday Soc., 47, 1216, 1951.