

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1978

УДК 541.64:542.952

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
n-ВИНИЛОЛИГОФЕНИЛЕНОКСИДОВ*Булатов М. А., Сухин А. В., Синицын В. В.*

Калориметрическим методом исследовали полимеризацию *n*-венилолигофениленоксидов (ВОФО) формулы: $C_6H_5[-O-\text{C}_6H_4-]_n-CH=CH_2$, где $n=1-3$, в массе и в растворе бромбензола. Определены кинетические константы и энергии активации элементарных актов процесса полимеризации. Сняты УФ-спектры и определена степень ассоциации мономеров в расплаве и в растворах. Большая по сравнению со стиролом активность ВОФО обсуждается с точки зрения увеличения сопряжения двойной связи с ароматическим кольцом и возможности образования лабильных заготовок на полимерной матрице. На основании уменьшения энергии активации реакции роста при переходе ВОФО в диссоциированное состояние сделан вывод о затрудняющем влиянии ассоциатов на процесс полимеризации.

В работе [1] были синтезированы *n*-венилолигофениленоксиды (ВОФО) общей формулы: $C_6H_5[-O-\text{C}_6H_4-]_n-CH=CH_2$, где $n=1-3$. До этого был известен [2] и изучен [3] только первый член этого ряда. Авторы [3] отмечают меньшую скорость полимеризации 4-венилдифенилоксида по сравнению с 4-венилдифенилом и 4-венилдифенилсульфидом и связывают это с изменением электронной плотности на двойной связи под влиянием заместителей в бензольном кольце стирола. Изучение полимеризации в ряду синтезированных соединений представляет интерес не только с точки зрения влияния полярности заместителя, но также и в связи с олигомерной природой этого заместителя.

ВОФО, называемые далее ВОФО-1, 2 и 3 в соответствии с n , очищали трехкратной перегонкой в вакууме (ВОФО-1 и 2) или перегонкой с последующей перекристаллизацией из бутанола (ВОФО-2 и 3) до хроматографической и кинетической чистоты. Свойства ВОФО приведены в табл. 1. В качестве фотосенсибилизатора использовали трижды перекристаллизованный из этанола бензил, ингибитором служил возгонянный *n*-бензохинон. Полимеризацию исследовали калориметрическим методом на многоточечном дифференциальному изотермическом калориметре, оборудованном герметичными кюветами и приспособлением для прерывистого освещения УФ-светом с длиной волны $\lambda \geq 360 \text{ нм}$ [4]. Погрешность измерения количества теплоты не превышала 0,2%. Температуру полимеризации ВОФО ΔH определяли калориметрически с учетом данных по количеству прореагировавших двойных связей (ИК-спектроскопически и бромированием оставшегося мономера [5]). Методика проведения кинетических измерений и расчетов опубликована ранее [6]. Скорость инициирования определяли методом добавления ингибитора – *n*-бензохинона (стехиометрический коэффициент 1,26 [7]). Скорость фотоинициирования v_{Φ} находили как разность скоростей инициирования световой $v_{\text{ш}}$ и темновой $v_{\text{тн}}$, измеренных в отдельных опытах с ошибкой 0,5%. Полимеризацию ВОФО проводили при температурах, превышающих температуру плавления ВОФО-2 и 3 (при 80–125°). При этом наблюдалась достаточно высокая скорость термической полимеризации, кинетические параметры которой приведены в табл. 2. Энергии активации термоинициирования $E_{\text{ти}}$ равны 35, 20 и 36 ккал/моль для ВОФО-1, 2 и 3 соответственно. Парциальные скорости термо- и фотоинициированной полимеризации $v_{\text{ти}}'$ и v_{Φ}' рассчитывали по уравнениям

$$v_{\text{ти}}' = v_{\text{ти}} (v_{\text{ти}}/v_{\text{ин}})^{0.5} \quad (1)$$

$$v_{\Phi}' = v_{\Phi} (v_{\Phi}/v_{\text{ин}})^{0.5} \quad (2)$$

Таблица 1

Свойства ВОФО

ВОФО	Т. кип., °C	Т. пл., °C	Вязкость, см ² /г (85°)	d_4^{20} , г/см ³	n_D^{20}	ΔH , ккал/моль
ВОФО-1	112	-18,5	1,420	1,06	1,6031	18,4±0,4
ВОФО-2	190	79	3,623	1,07	1,5959 (86°)	15,6±0,3
ВОФО-3	-	116	-	1,10	-	12,5±0,3

Таблица 2

Кинетические параметры термополимеризации ВОФО в массе *

ВОФО	T, °C	$v_{TP} \cdot 10^5$	$v_{TI} \cdot 10^8$	$(k_p/k_0^{0,5}) \cdot 10^2$
		моль/л·сек	моль/л·сек	
ВОФО-1	80	0,8	1,7	1,3
	90	3,4	7,1	2,6
	100	11	39	3,5
	110	14	76	3,3
ВОФО-2	90	12	20	8,3
	100	29	48	12
	110	39	143	11
ВОФО-3	115	39	44	22
	125	140	140	41

* Концентрация 5,4; 3,7; 2,9 моль/л для ВОФО-1, 2 и 3 соответственно.

Для фотополимеризации наблюдалась линейная зависимость $\lg v_{fp}'$ от $\lg [I]$. Порядок реакции по инициатору, найденный из этой зависимости, равнялся 0,51, 0,50 и 0,53 для ВОФО-1, 2 и 3 соответственно, что указывает на квадратичный бимолекулярный обрыв во всех случаях.

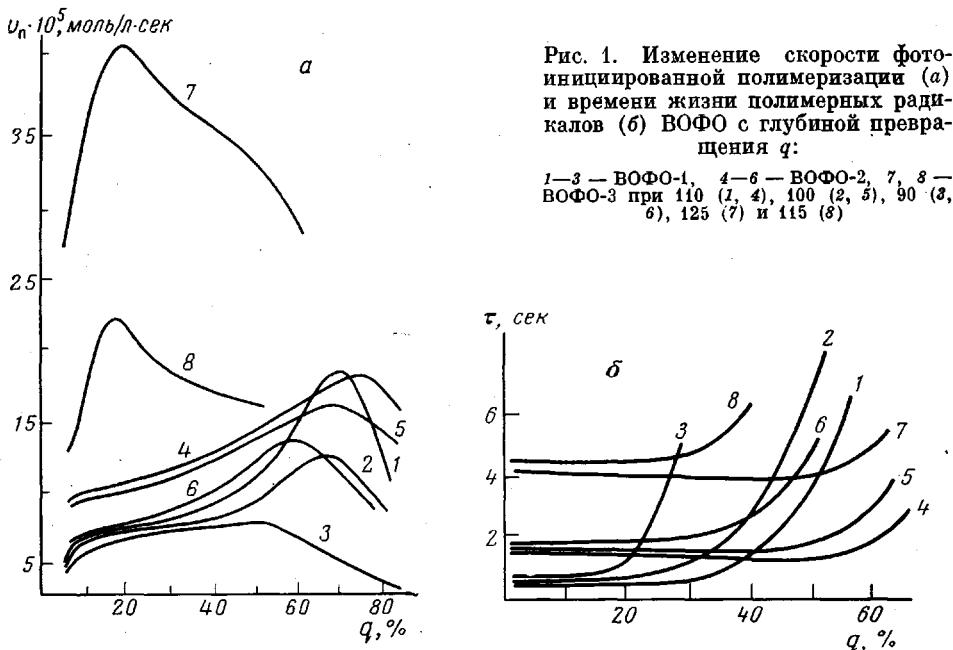
Фотополимеризация всех изученных олигомеров (рис. 1, а) сопровождается гель-эффектом, что свидетельствует о существенной роли диффузионных факторов в процессе полимеризации ВОФО. Увеличение температуры полимеризации, снижая вязкость системы, сдвигает максимум гель-эффекта в сторону глубоких превращений. Однако в значительно большей степени на положение максимумов влияет природа мономеров. Время жизни полимерных радикалов τ (рис. 1, б) возрастает с увеличением n , что соответствует увеличению вязкости мономеров в этом ряду (табл. 1). Однако для каждого мономера τ остается относительно постоянным до определенной глубины, после чего происходит резкое возрастание времени жизни полимерных радикалов с глубиной превращения. С повышением температуры скачок τ сдвигается в сторону больших превращений. Возрастание τ , связанное с резким увеличением вязкости системы в ходе полимеризации, и является причиной гель-эффекта.

В табл. 3 приведены кинетические константы полимеризации ВОФО в массе. В ряду ВОФО-1, 2, 3, т. е. при переходе от менее вязкого олигомера к более вязкому k_0 закономерно уменьшается. При изменении вязкости среды с повышением температуры также происходит некоторое уменьшение продолжительности жизни свободного радикала и соответствующий рост k_p . Температурный рост k_p , однако, невелик. Энергия активации реакции обрыва составляет в среднем $2,0 \pm 0,4$ ккал/моль для всех ВОФО, что примерно соответствует E_0 стирола [8]. Константа скорости роста k_p также убывает с увеличением длины фениленоксидной цепи, но не столь значительно по сравнению с k_0 .

Из сопоставления значения k_p для стирола при 110° (рассчитано 192 л/моль·сек по данным [9]) с величинами k_p для ВОФО видна боль-

шая активность последних в реакции полимеризации. На рис. 2 приведены УФ-спектры ВОФО. Смещение максимума поглощения ВОФО в длинноволновую область по сравнению со стиролом указывает на увеличение сопряжения двойной связи с ароматическим кольцем [10], что связано, очевидно, с введением ароксильного заместителя в ядро стирола. При этом увеличение числа бензольных колец в цепи олигомера выше двух не приводит к дальнейшему росту сопряжения. Таким образом, повышенная активность ВОФО по сравнению со стиролом может быть отнесена на счет полярного влияния ароксильного заместителя на двойную связь стирола.

На графиках аррениусовских зависимостей констант и скоростей полимеризации для ВОФО-1 и 2 (рис. 3) наблюдается отчетливо выраженный



излом. В табл. 4 приведены значения энергии активации роста цепи E_p и термополимеризации E_t до и после излома.

Обращают на себя внимание высокие значения E для полимеризационных процессов в области низких температур и малые значения — при высоких температурах.

Ранее [11] нами было показано, что в расплавах ВОФО олигомерные молекулы сильно ассоциированы. Средняя степень ассоциации увеличивается с длиной олигомерной цепи (рис. 4). Ассоциаты устойчивы и сохраняются в расплаве до температур, значительно превышающих температуры плавления ВОФО. Сопоставление рис. 3 и 4 показывает, что точки перегиба на аррениусовских графиках соответствуют температурам исчезновения ассоциатов в расплавах ВОФО. Участки с высокой E соответствуют областям ассоциированного состояния ВОФО, участки с малой E — диссоциированным ВОФО. Полимеризация ассоциированного ВОФО связана с преодолением дополнительного энергетического барьера. По-видимому, двойные связи олигомера в ассоциате располагаются неблагоприятно для реакции. Их присоединению к растущему радикалу должен предшествовать поворот молекулы с преодолением сил притяжения соседних молекул, что равносильно разрушению ассоциата.

На аррениусовских графиках полимеризации ВОФО-3 в исследованном интервале температур излома не наблюдалось. Это связано, по-видимому, с тем, что в своих опытах мы не достигали тех температур, при которых

происходит полный распад ассоциатов ВОФО-3. Однако необычно высокая энергия активации роста цепи для этого олигомера свидетельствует о большой прочности ассоциатов и значительных затруднениях, создаваемых ими при полимеризации.

Таким образом, на примере полимеризации ВОФО мы встретились с системой, где ассоциация не благоприятствует процессу полимеризации и сказывается аналогично отмеченному ранее влиянию ассоциации при полимеризации фурилметакрилата [12, 13].

При полимеризации ВОФО в бромбензольном растворе (табл. 5) сильно возрастает скорость обрыва, а время жизни растущих радикалов в свя-

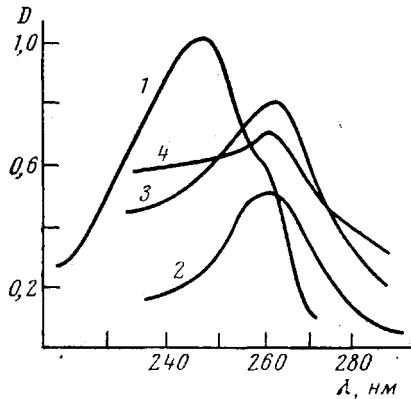


Рис. 2

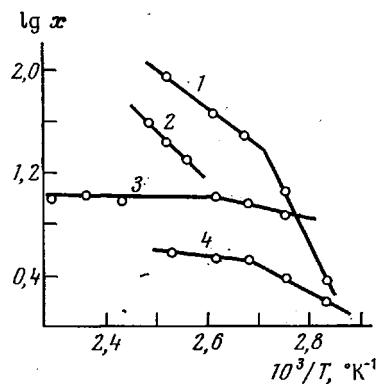


Рис. 3

Рис. 2. УФ-спектры поглощения ВОФО в диоксане (10^{-3} – 10^{-4} моль/л): 1 – стирол, 2 – ВОФО-1, 3 – ВОФО-2, 4 – ВОФО-3

Рис. 3. Аррениусовские зависимости: $x - 1/T$, где x : 1 – $\lg v_t + 6,5$ (ВОФО-1); 2 – $\lg k_p - 1$ (ВОФО-3); 3 – $\lg v_n + 5$ (ВОФО-2); 4 – $\lg k_p - 2$ (ВОФО-1)

Рис. 4. Зависимость средней степени ассоциации α ВОФО-1 (1) и ВОФО-2 (2) от температуры

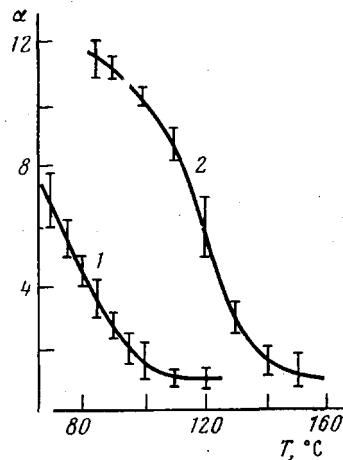


Рис. 4

зи с этим убывает, что, очевидно, связано с уменьшением вязкости системы при введении низковязкого растворителя.

Константы скорости роста цепи при переходе к полимеризации в растворе для ВОФО-1 и 2 изменяются мало, а при полимеризации ВОФО-3 происходит увеличение k_p по сравнению с полимеризацией в массе. Энергия активации роста цепи при полимеризации ВОФО в растворе ниже, чем при полимеризации в ассоциированном состоянии в массе, и составляет 6,7 ккал/моль для ВОФО-1 и 5,6 ккал/моль для ВОФО-2 и 3. Снижение E_p указывает на уменьшение затруднений, вызываемых ассоциацией олигомера. Изотермические измерения* подтвердили отсутствие ассоциации ВОФО в бромбензольном растворе при концентрации от 6 до

* Выполнены И. И. Постниковой на приборе Лукьянова [14].

Таблица 3

Кинетические параметры фотополимеризации ВОФО в массе на глубине 10%
(Сенсибилизатор — бензил, $[I]=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

$T, ^\circ C$	$v_{II} \cdot 10^4$	$v_{IH} \cdot 10^4$	$v_{FI} \cdot 10^4$	$v'_{FI} \cdot 10^4$	$\tau, \text{сек.}$	$[R^*] \cdot 10^4, \text{моль/л}$	$k_p \cdot 10^{-2}$	$k_o \cdot 10^{-7}$
	моль/л·сек	моль/л·сек	моль/л·сек	моль/л·сек			л/моль·сек	
ВОФО-1								
80	4,8	9,1	7,37	4,1	0,71	5,2	1,5	2,7
90	8,6	14,5	7,40	6,1	0,67	5,0	2,3	3,0
100	16,8	46,4	7,40	6,7	0,64	4,7	2,6	3,3
110	22,1	83,4	7,44	6,7	0,64	4,7	2,7	3,4
120	37,0	207,4	7,44	7,1	0,62	4,6	2,9	5,5
ВОФО-2								
90	14,6	26,3	6,3	7,1	1,7	10,7	1,8	0,55
100	29,3	54,3	6,3	9,7	1,6	10,1	2,6	0,62
110	42,9	116,3	6,3	10,0	1,6	10,1	2,7	0,62
ВОФО-3								
115	47,1	50,1	6,1	16,4	4,5	27	2,1	0,084
125	149	446	6,1	30,3	4,2	26	4,0	0,090

Таблица 4

Значения E_p и E_T (ккал/моль) для ВОФО-1—3 *

ВОФО	E_p	E_T
ВОФО-1	9,3(80—100)	3,9(100—120)
ВОФО-2	6,0(90—110)	0,5(140—160)
ВОФО-3	20(115—125)	—
		37(80—95) 15(90—110) 39(115—125)
		10(95—120) 11(140—160) —

* В скобках указаны интервалы температур.

60 вес.%. Малые значения E_p в диссоциированном состоянии в расплавах (значительно меньшие, чем у стирола, где $E_p=6,5$ ккал/моль [8]), уменьшение E_p в растворе, увеличение k_p для ВОФО-3 в растворе, а также повышение скорости полимеризации ВОФО в присутствии соответствующего полимера могут свидетельствовать о существовании каких-то дополнительных факторов, способствующих полимеризации ВОФО.

Авторы работы [15] полагают, что наблюдавшиеся ими при полимеризации цетилметакрилата малое значение k_o и высокий порядок реакции по мономеру связаны со структурированием в полимеризующейся системе макрорадикал — мономер за счет взаимодействия боковых алифатических цепей. В исследованных нами системах с неменьшим основанием можно предполагать взаимодействие олигофениленоксидных цепей ВОФО с олигофениленоксидными боковыми цепями полимера. Упорядоченное расположение боковых цепей в полимере обусловливает упорядоченность взаимодействующих с ними олигомерных молекул ВОФО. Упорядочение молекул ВОФО может приводить к увеличению скорости роста цепи (динамический матричный эффект [16]) и снижает вероятность обрыва цепи. Специальные опыты по полимеризации ВОФО-1 с добавкой 5 и 10% переосажденного полимера ВОФО-1 показали увеличение удельной скорости полимеризации на 9 и 18,5 %. Очевидно каталитическое влияние полимера, вероятный механизм которого сводится к упорядочению исходных олигомерных молекул в сольватной оболочке полимера. Активный растворитель, разрушая ассоциаты ВОФО, уменьшает энергию активации роста цепи и облегчает процесс полимеризации, но одновременно он может частично или полностью вытеснить молекулы ВОФО из сольватной

Таблица 5

Кинетические параметры фотополимеризации ВОФО в бромбензоле
([M]=2 моль/л; [I]=0,1 моль/л; глубина до 10%)

T, °C	$v_{\text{ФП}} \cdot 10^4$	$v_{\text{ФИ}} \cdot 10^4$	τ, сек.	$[R^*] \cdot 10^4$, моль/л	$k_p \cdot 10^{-2}$,	$k_o \cdot 10^{-7}$,
	моль/л·сек	моль/л·сек			л/моль·сек	л/моль·сек
ВОФО-1						
100	4,46	14,7	0,25	3,7	2,0	10,9
110	1,94	45,3	0,23	3,5	2,8	12,3
120	2,17	45,5	0,22	3,4	3,2	12,8
ВОФО-2						
100	1,24	11,5	0,40	4,6	1,4	5,4
110	1,49	12,0	0,37	4,4	1,8	6,1
120	1,86	12,7	0,35	4,4	2,1	6,4
ВОФО-3						
115	8,3	40,5	0,77	8,1	5,1	1,6
120	9,2	40,6	0,74	8,0	5,7	1,7
125	10,0	41,1	0,72	8,0	6,2	1,7

оболочки и тем самым устраниТЬ матричный эффект полимера. При использовании в качестве растворителя бромбензола упорядоченные образования молекул ВОФО на полимере сохраняются, по-видимому, только в случае наиболее длинных олигомерных цепей ВОФО-3. При полимеризации последнего в растворе тормозящее действие ассоциатов подавляется, а матричный эффект полимера остается, что проявляется в увеличении k_p .

Таким образом, при полимеризации олигомерных стиролов наряду с химическими факторами существенное значение имеют такие физические явления, как самоассоциация олигомеров, а также, возможно, ориентация сольватирующих олигомерных молекул на полимере. Эти два фактора — ассоциация олигомера и ориентация олигомера на полимере — действуют в кинетическом плане в данном случае противоположно друг другу. Изменение их соотношения в зависимости от условий проведения процесса (температура, растворитель) обусловливает изменение кинетических параметров полимеризации ВОФО.

Институт химии Уральского научного центра АН СССР

Поступила в редакцию
5 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Синицын, М. А. Булагов, Т. А. Синицына, РЖХим, 1974, 21Ж, 174 Деп.
2. R. L. Frank, C. E. Adams, R. E. Allen, R. Gander, P. V. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1365, 1946.
3. П. А. Ельцов, М. М. Котон, О. К. Минеева, О. К. Сурнина, Высокомолек. соед., 1, 1369, 1959.
4. В. В. Синицын, А. В. Сукин, М. А. Булагов, Ж. физ. химии, 49, 1333, 1975.
5. Ф. Критч菲尔д, Анализ основных функциональных групп в органических соединениях, «Мир», 1965, стр. 132.
6. Л. Г. Суровцев, М. А. Булагов, К. А. Чарушников, С. С. Спасский, Ж. физ. химии, 46, 2684, 1972.
7. Ф. Тюдеш, Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов, «Мир», 1966, стр. 34.
8. C. H. Bamford, M. J. S. Dewar, Proc. Roy. Soc., A192, 308, 1958.
9. J. M. Birrell, Trans. Faraday Soc., 46, 772, 1950.
10. А. В. Черновай, Л. И. Дмитриевская, Ж. С. Тиракьянц, Р. Я. Делятицкая, Высокомолек. соед., 7, 1221, 1965.
11. Е. В. Синицын, М. А. Булагов, Ж. физ. химии, 49, 799, 1975.
12. А. А. Берлин, Хр. Будевская, М. Михайлов, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 943.
13. M. Mihajlov, H. Boudevska, Makromolek. Chem., 117, 80, 1968.
14. А. В. Лукъянов, Изв. СО АН СССР, серия химич., 1967, № 14, 62.

15. А. Г. Пономаренко, Н. А. Платэ, Л. С. Рыжих, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед.,
Б15, 647, 1973.
16. В. А. Кабанов, Энциклопедия полимеров, т. 2, «Советская энциклопедия», 1974,
стр. 150.

RADICAL POLYMERIZATION
OF *p*-VINYLOLIGO(PHENYLENE OXIDES)

Bulatov M. A., Sukin A. V., Sinttsin V. V.

Summary

The photo-induced polymerization of *p*-vinyl oligo(phenylene oxides) (VOPO) of formula: $C_6H_5-[O-\text{C}_6H_4-]_n-CH=CH_2$ with $n=1-3$ was studied in bulk and in a bromobenzene solution by means of a multiple-point differential isothermal calorimeter. The kinetic constants and the activation energies of the elementary acts of the polymerization process were determined. The UV spectra were taken and the degree of association of VOPO in a melt and in solutions was determined. A higher activity of VOPO, as compared to styrene, is discussed with reference to increased conjugation of the double bond with the aromatic ring and the possibility of labile preformed structures formation on the polymer matrix. From the decrease of the activation energy of growth upon transition of VOPO into the dissociated state it is inferred that associates have a hindering effect on the polymerization process.