

УДК 541.64 : 547 (39+538.141)

**СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
МАЛЕИНАТОВ И ФУМАРАТОВ СО СТИРОЛОМ
И БУТИЛМЕТАКРИЛАТОМ В ПРИСУТСТВИИ
КИСЛОРОДА**

Салистый С. М., Плесс Е. М., Могилевич М. М.

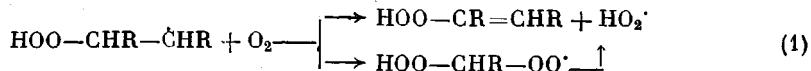
Изучена сополимеризация стирола и бутилметакрилата с диэтилмалеинатом и дигидрофумаратом в присутствии кислорода. Показано, что в процессе окислительной сополимеризации диэтилмалеинат или дигидрофумарат выступают не как сомономеры, а в качестве передатчиков цепи, что обусловлено особенностями механизма окислительной гомополимеризации этих соединений.

Композиции на основе олигоэфирмалеинатов (ОЭМ) и винильных мономеров стирола и диметакрилата триэтиленгликоля (ТГМ-3) широко применяют в промышленности в качестве связующих для стеклопластиков, полизэфирных лаков и т. п. [1]. Существенным недостатком таких композиций, усложняющим их переработку в изделия, является ингибирование полимеризации кислородом воздуха, особенно заметное при отверждении полизэфирных лаков. В этой связи актуальное значение приобретает изучение специфических особенностей, которые вносит в кинетику и механизм сополимеризации ОЭМ с винильными мономерами присутствие кислорода.

Имеющиеся сведения об окислительной сополимеризации весьма ограничены, причем среди обследованных пар мономеров M_1 и M_2 представлены лишь винильные мономеры строения $H_2C=CHR$ и $H_2C=CR_1R_2$ [2, с. 35], в то время как ОЭМ относится к классу 1,2-замещенных этиленов $R-CH=CH-R$. Существенное значение этого обстоятельства заключается в том, что, как установлено недавно [3], введение второго заместителя в положение 2 при двойной связи не только влияет на ее реакционную способность, но и меняет сам механизм взаимодействия с кислородом. Если для моно- и 1,1-замещенных производных этилена стадия продолжения цепи состоит в чередовании элементарных реакций присоединения O_2 к полимерному радикалу $M-OO-C'$ и последующего присоединения полипероксирадикала (MO_2^{\cdot}) к двойной связи



с формированием в качестве первичного молекулярного продукта полипероксида $(-M-OO)_n$, то для 1,2-замещенных этилена стадия продолжения цепи осуществляется по механизму [3]



который включает элементарные реакции присоединения радикала HO_2^{\cdot} к двойной связи, а также образование первичного продукта — непредельного гидропероксида I в реакции алкильного радикала с O_2 , причем радикалом-носителем цепи выступает HO_2^{\cdot} . Специфические особенности

взаимодействия с O_2 мономеров обоих классов должны проявиться в механизме их совместной окислительной полимеризации.

В данной работе изучена сополимеризация стирола и бутилметакрилата (БМА) с диэтилмалеинатом (ДЭМ) и дигидрофумаратом (ДБФ) в присутствии O_2 . Такие системы могут служить адекватными моделями для изучения сополимеризации на малых глубинах превращения на воздухе реальных композиций ОЭМ — стирол и ОЭМ — ТГМ-3. Применение ДБФ обусловлено тем, что часть малинатных звеньев в ОЭМ изомеризуется в фумаратные в процессе синтеза [1].

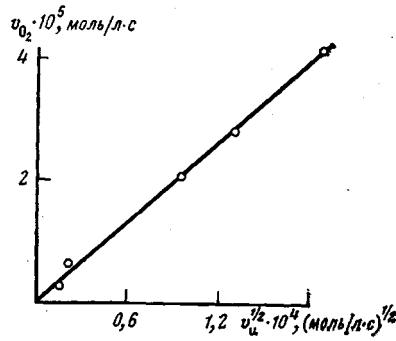


Рис. 1

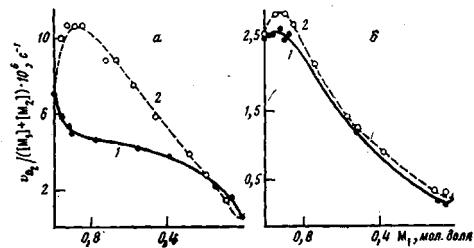


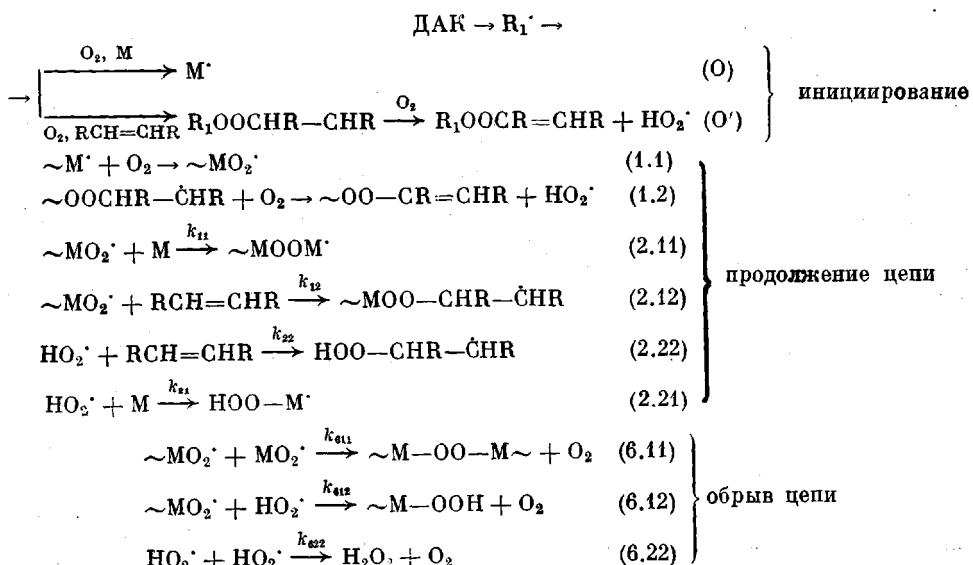
Рис. 2

Рис. 1. Зависимость v_{O_2} системы стирол — ДЭМ от $v_n^{1/2}$ (353 К)

Рис. 2. Зависимость $v_{O_2}/([M_1] + [M_2])$ от состава бинарной системы при 353 К. а: стирол — ДЭМ (1) и стирол — ДБФ (2), $v_n = 3,3 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с; б: БМА — ДЭМ (1) и БМА — ДБФ (2), $v_n = 3,2 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с

Кинетику процесса изучали по скорости поглощения O_2 на установке типа [4] на глубинах превращения не более 0,1% при 343 К и парциальном давлении кислорода 20–100 кПа. Очистку мономеров проводили по методикам [1, 5] и контролировали по кинетическому критерию чистоты [6].

В принятых экспериментальных условиях скорость инициированной ДАК окислительной сополимеризации бинарной смеси мономеров M_1 и M_2 , измеренная по скорости поглощения кислорода v_{O_2} не зависит от P_{O_2} , в интервале 20–100 кПа и прямо пропорциональна корню квадратному из скорости инициирования ($v_n^{1/2}$) (рис. 1). Эти данные позволяют описать процесс схемой совместного окисления [7], которая с учетом указанных ранее механизмов продолжения цепей мономерами M_1 (стирол и БМА) и M_2 (ДЭМ и ДБФ) будет иметь вид



Здесь М — стирол (БМА), а $RCH=CHR$ — ДЭМ или ДБФ.

Из схемы в условиях стационарного протекания процесса следует [7], что

$$v_{O_2} = v_{H_2} \frac{r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2}{\{(r_1 a_1[M_1]^2 + 2\varphi r_1 r_2 a_1 a_2[M_1][M_2] + (r_2 a_2[M_2])^2\}^{1/2}}, \quad (6)$$

где $r_1 = k_{11}/k_{12}$; $r_2 = k_{22}/k_{21}$; $\varphi = k_{612}/(k_{611}k_{622})^{1/2}$;

$$a_1 = k_{612}/k_{11}; \quad a_2 = k_{622}/k_{22}; \quad M_1 = M; \quad M_2 = RCH=CHR.$$

Уравнение (1) не имеет аналитического решения, и расчет на основании экспериментальных данных (рис. 2) проводили с помощью ЭВМ. По рассчитанным значениям r_1, r_2 и φ строили теоретические кривые скорость — состав (сплошные линии на рис. 2), на которые хорошо ложатся экспериментальные точки, что свидетельствует о достаточной точности расчетов (коэффициент корреляции 0,994). Значения r_1 и r_2 , определенные указанным способом, представлены в табл. 1. Как видно, значения r_2 лежат в пределах $0,03 \leq r_2 \leq 0,1$, величины r_1 для всех обследованных систем (за исключением пары БМА — ДЭМ) также меньше единицы. Обычно в сополимеризации при $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$, когда радикалы реагируют преимущественно с «чужими» мономерами, образуются в основном чередующиеся сополимеры. В изученных же системах эта возможность не реализуется.

Анализ кинетической схемы показал, что специфические особенности процесса обусловлены наличием мономера, класса 1,2-замещенных этилена, а для механизма образования полимеров ключевое значение имеет реакция (1.2) (схема). По этой реакции происходит подмена радикала-носителя полимерной цепи $\sim M-OO-CHR-CHR$ (при его взаимодействии с O_2) на HOO^\cdot с одновременным обрывом полимерной цепи, при этом фрагмент $\sim OO-CR=CHR$ становится концевым. Реакция обрыва полимерной цепи складывается из двух последовательных стадий: акцептирование радикала $\sim MO_2^\cdot$ молекулой мономера $RCH=CHR$ (реакция (2.11)) и дегидрирования радикала $\sim M-OO-CHR-CHR$ с образованием молекулярного фрагмента $\sim M-OO-CR=CHR$. Другой концевой группой полимерной молекулы становится гидропероксидная группа $HOO-$, ибо именно реакция



ответственна за инициирование полимерных цепей (при достаточно длинных кинетических цепях вкладом реакций инициирования (0) и (0') можно пренебречь). Взаимодействие HOO^\cdot с молекулой $RCH=CHR$ приводит к радикалу $HOO-CHR-CHR$ (реакция (2.22) схемы). Этот радикал по реакции (1.2) превращается в молекулярный продукт — непредельный гидропероксид строения $HOO-CR=CHR$ (I) с регенерацией радикала HOO^\cdot . Следовательно, для 1,2-замещенных этилена протекание реакции (1.2) исключает возможность дальнейшего роста полимерной цепи. Это означает, что в реакции окислительной полимеризации бинарной смеси мономеров, $RCH=CHR$ участвует только как передатчик цепи, а не сомономер, и независимо от значения r_1 и r_2 в полимерной цепи присутствует лишь один концевой фрагмент $\sim OO-CR=CHR$. Полимерный «маршрут» процесса реализуется как окислительная полимеризация моно- или 1,1-замещенного компонента мономерной смеси (стирол, БМА) в присутствии передатчика цепи. Рост полимерной цепи происходит по последовательным элементарным реакциям (1.1) и (2.11) с образованием полипероксида

Таблица I

Константы сополимеризации

Система	r_1	r_2	Система	r_1	r_2
Стирол — ДЭМ — O_2	0,4	0,03	БМА — ДЭМ — O_2	1,8	0,4
Стирол — ДБФ — O_2	0,1	0,03	БМА — ДБФ — O_2	0,50	0,05

Таблица 2

Расчетные средние степени полимеризации \overline{P}_n^0

Система	\overline{P}_n^0 при M_1/M_2			
	10	2,5	1	0,5
Стирол — ДЭМ — O_2	4,0	1,0	$\ll 1$	$\ll 1$
Стирол — ДБФ — O_2	1,0	$\ll 1$	$\ll 1$	$\ll 1$
БМА — ДЭМ — O_2	18,0	4,5	1,8	0,9
БМА — ДБФ — O_2	5,0	1,3	0,5	$\ll 1$

строения $HOO-(M-OO)_n-CR=CHR$ (II). Среднюю степень полимеризации на малых глубинах превращения \overline{P}_n^0 для полимера II можно оценить по известному уравнению [8]

$$\frac{1}{\overline{P}_n^0} = \frac{k_o v_n}{k_p^2 [M]^2} + \frac{k_n [X]}{k_p [M]} \quad (2)$$

где v_n — скорость полимеризации; $[M]$ и $[X]$ — концентрации мономера и передатчика цепи; k_p , k_o , k_n — константы скорости роста, обрыва и передачи цепи.

С учетом ранее принятых обозначений

$$\frac{1}{\overline{P}_n^0} = \frac{a_1^2 v_n}{[M_1]^2} + \frac{[M_2]}{r_1 [M_1]} \quad (3)$$

В случае, когда полимерные цепи обрываются почти нацело по реакции передачи цепи и квадратичным обрывом можно пренебречь

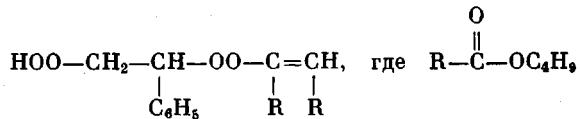
$$\frac{[M_2]}{r_1 [M_1]} \gg \frac{a_1^2 v_n}{[M_1]^2}, \quad (4)$$

тогда¹

$$\overline{P}_n^0 = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (5)$$

С учетом экспериментальных значений² v_{O_2} , a_1 и r_1 (рис. 2, табл. 1) для всех изученных систем при $[M_2]/[M_1] \geq 0,1$ $\frac{a_1^2 v_n}{[M_1]^2} \leq 0,05 \frac{[M_2]}{[M_1]}$. Вы-

численные по уравнению (5) величины \overline{P}_n^0 представлены в табл. 2. Эти данные показывают, что средняя длина полипероксидных цепей при прочих равных условиях тем больше, чем выше значение r_1 . Единственной парой мономеров, способной давать относительно длинные полимерные цепи — $(M_1-OO)_n$ —, является БМА — ДЭМ. Переход от БМА к стиролу и от ДЭМ к ДБФ вызывает уменьшение длин цепей. Так, для полимеризации в системе стирол — ДБФ (при любых составах смеси мономеров, отвечающих условию $[M_2]/[M_1] \geq 0,1$) основным продуктом должно быть соединение, содержащее лишь одно звено — МОО —



К снижению величин \overline{P}_n^0 полипероксида (II) ведёт также увеличение доли M_2 — передатчика цепи в мономерной смеси (табл. 2). Поскольку $\overline{P}_n^0 = v_n/v_{n_0}$, и в условиях эксперимента на малых глубинах v_n можно счи-

¹ Уравнение (5) в соответствии с физическим смыслом величины \overline{P}_n^0 показывает отношение скоростей реакций роста и передачи цепи на M_2 : $\overline{P}_n^0 = k_{11}[MO_2^*] \times [M_1]/k_{12}[MO_2^*][M_2] = r_1[M_1]/[M_2]$.

² По оценкам, в области $0,3 \leq [M_1]/[M_2] \leq 10$ v_{O_2} равно v_n с точностью 10%.

тать постоянной, то кривые рис. 2 по существу отражают характер падения $\overline{P_n}$ полипероксидов II с увеличением доли передатчика M_2 в смеси мономеров.

Таким образом, для каждой пары мономеров строения $CH_2=CHR$, $CH_2=C(R_1)R_2$ (M_1) и $R-CH=CHR$ (M_2) при окислительной полимеризации на шкале состава M_1/M_2 можно выделить три характерные области, различающиеся преимущественным протеканием определенных элементарных реакций и соответственно основным продуктом процесса:

Первая область, где происходит в основном окислительная полимеризация M с образованием преимущественно полипероксида $(-MOO)_n$ (III) (в этой области полимерные цепи обрываются квадратично по реакции $MO_2^+ + MO_2 \rightarrow$ обрыв; границы области лежат в диапазоне концентраций M_1 от $M_1 \rightarrow 100\%$, до M_1 , определяемой неравенством)

$$\frac{a_1^2 v_n}{[M_1]^2} \gg \frac{[M_2]}{r_1[M_1]} \quad (6)$$

Вторая область, где происходит преимущественное образование гидрополипероксида $HOO-(MOO)_n-CR=CHR$ по реакциям (2.11) и (2.21); в этой основной, наиболее протяженной области преобладает линейный обрыв полимерных цепей по реакции $MO_2^+ + M_2$, а границы области лежат в диапазоне $[M_1]$, определяемом неравенством

$$\frac{[M_2]}{r_1[M_1]} \cong \frac{a_1^2 v_n}{[M_1]^2} \ll \frac{[M_2]}{r_1[M_1]} \quad (7)$$

Третья область, в которой происходит преимущественное образование гидропероксида $HOO-CR=CHR$; границы этой узкой области определяются концентрацией M_1 , лежащей в пределах от

$$\frac{a_1^2 v_n}{[M_1]} \ll \frac{[M_2]}{r_1[M_2]} \text{ до } [M_1] \rightarrow 0.$$

Протяженность каждой области при прочих равных условиях зависит от величин r_1 и r_2 . Между областями лежат переходные зоны, где сопоставимы концентрации образующихся продуктов — полипероксидов (III) и (II) (в зоне между первой и второй областями) или полипероксида (II) и гидропероксида (I) (в зоне между второй и третьей областями).

Можно указать на следующие прикладные аспекты представленных результатов.

Становится ясным, что при отверждении композиций на основе ненасыщенных полиэфиров на воздухе ОЭМ играет роль не сомономера, а передатчика цепи, в результате чего процесс сополимеризации оказывается блокированным.

Получает объяснение известное явление, что пленкообразование композиций ОЭМ+ТГМ-3 значительно меньше ингибируется кислородом воздуха, чем ОЭМ+стирол. Полипероксиды типа (II), образованные из ТГМ-3, имеют пространственно-сетчатое, а не разветвленное строение, как в случае стирола. Появление в пленке пространственно-сетчатого продукта запускает в действие послойный механизм [2, с. 69] перехода к неингибируемой кислородом полимеризации (сополимеризации).

ЛИТЕРАТУРА

1. Омельченко С. И. Сложные полиэфиры и полимеры на их основе. Киев: Наук. думка, 1976. 214 с.
2. Могилевич М. М. Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования. Л.: Химия, 1977. 173 с.
3. Матчин В. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1984.
4. Цепалов В. Ф. Завод. лаб., 1964, т. 30, № 1, с. 111.

5. Mayo F. R., Miller A. A. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 10, p. 2493.
6. Багдасарьян X. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 159.
7. Mayo F. R., Miller A. A., Rassel G. R. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 10, p. 2500.
8. Берлин А.Л. А.Л., Вольфсон С. А., Ениколопян Н. С. Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978. 320 с.

Ярославский политехнический
институт

Поступила в редакцию
14.II.1984

PECULIARITIES OF COPOLYMERIZATION OF MALEATES
AND FUMARATES WITH STYRENE AND BUTYL METHACRYLATE
IN THE PRESENCE OF OXYGEN

Saltstyi S. M., Ptiss Ye. M., Mogilevich M. M.

Summary

Copolymerization of styrene and butyl methacrylate with diethyl maleate and dibutyl fumarate in the presence of oxygen has been studied. Diethyl maleate and dibutyl fumarate are shown to participate in oxidative copolymerization not as comonomers, but as chain transfer agents due to the features of their oxidative homopolymerization.