

риментально [5, 6]), который достаточно стабилен [7] и очень легко реагирует с пероксидным радикалом по реакции отрыва, что приводит к образованию хинонимина и ROOH и, следовательно, не вызывает деструкции. Приводящая к деструкции реакция $\text{RO}_2^{\cdot} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH} \rightarrow$

$\rightarrow \text{RO}^{\cdot} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$ протекает много медленнее, что и объясняет наблюдаемую закономерность. Таким образом, высокоэффективным ингибитором окислительной деструкции ПИ может быть ингибитор, удовлетворяющий следующим условиям: он должен быстро реагировать с пероксидными радикалами, и его радикал не должен участвовать в реакциях продолжения цепи. Это обеспечит низкую концентрацию пероксидных радикалов в ПИ. Кроме этого, образующийся из ингибитора радикал должен обладать как можно более низкой реакционной способностью по отношению к RO_2^{\cdot} в реакциях с образованием RO^{\cdot} . Можно надеяться, что, используя эти критерии, удастся создать высокоэффективные ингибиторы деструкции ПИ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пчелинцев В. В., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 1035.
2. Пчелинцев В. В., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 8, с. 624.
3. Пчелинцев В. В., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 4, с. 781.
4. Bateman L., Gee G. Trans. Faraday Soc., 1951, v. 47, № 2, p. 155.
5. Pescok R. L., Shelton J. R., Koenig J. L. Polymer Degrad. Stab., 1981, v. 3, № 3, p. 161.
6. Большакова С. И., Кузьминский А. С. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 5, с. 347.
7. Hoskins R. J. Chem. Phys., 1956, v. 25, p. 788.

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

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
23.XI.1984

УДК 541(14+127+64): 547.422

О КИНЕТИКЕ ФОТОИНИЦИРОВАННОГО ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ ПРОПИЛЕНОКСИДА С ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

Дегтярева А. А., Магдинец В. В.

Полимеризация эпоксидных мономеров в присутствии гидроксилсодержащих соединений имеет большое практическое значение, поскольку приводит к образованию олигомеров и полимеров с реакционноспособными гидроксильными группами, находящих широкое применение в химической промышленности [1–3]. В ряде работ исследованы кинетика и механизм реакций алкиленоксидов со спиртами в условиях основного катализа [4], но отсутствуют данные о фотохимическом инициировании взаимодействия α -оксидов с полиолами [5].

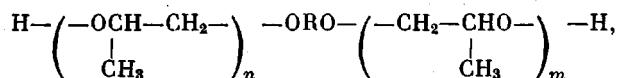
В настоящей работе приводятся результаты изучения кинетики фотоинициированной катионной полимеризации пропиленоксида (ПО) в присутствии диэтиленгликоля (ДЭГ) и триарилсульфонийгексафторfosфата (ТАС) в качестве фотоинициатора. Изучено влияние на этот процесс интенсивности света, температуры, концентраций реагентов и фотоинициатора.

ПО очищали перегонкой над твердой щелочью. ДЭГ сушили над прокаленным сернокислым натрием и перегоняли в вакууме. Фотоинициатор – триарилсульфонийгексафторфосфат $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}^{\oplus}\text{PF}_6^-$ – получали по методике [6]. Продукт реакции очищали обработкой 5%-ным раствором аммиака в этаноле с последующим фильтрованием и вакуумированием при 363 К. Кинетику полимеризации реакционной

смеси ПО+ДЭГ+ТАС исследовали с помощью дилатометрического метода при различных температурах и интенсивностях света. Конверсию ПО рассчитывали по формуле $q = \frac{\Delta V_{\text{ПО}}}{\delta V_{\text{РПО}}} \cdot 100\%$, где V и ΔV – соответственно начальный объем ре-

акционной массы и его изменение в ходе реакции, см^3 ; $M_{\text{ПО}}$ и $\rho_{\text{ПО}}$ – молекулярная масса и плотность ПО соответственно. Фактор контракции δ определяли по методике [7]. Источниками света служили лампы ЛУФ-80, излучающие свет в области 300–500 нм с максимумом при $\lambda=360$ –365 нм. Интенсивность света варьировали изменением расстояния дилатометра от источника света или количеством включенных ламп. Дилатометр с известным объемом мономера, запаянный или герметично закрытый, закрепляли в терmostатирующем с точностью до $\pm 0,01^\circ$ устройстве, оптически прозрачном в области излучения. Тепловое влияние света исключалось слоем воды в 4 см, циркулирующей через терmostат. Уменьшение объема смеси в дилатометре наблюдали по изменению уровня мениска с помощью катетометра КМ-6 с точностью до 0,001 мм. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20.

Известно [6], что при фотолизе ТАС образуется сильная кислота Бренстеда НР_F_e, являющаяся активным катализатором катионной полимеризации эпоксидов. Таким образом, изучаемый процесс состоит из двух этапов – фотохимического (фотолиз инициатора) и темнового (каталитическое раскрытие эпоксидного кольца и дальнейший рост полимерной цепи). Можно полагать, что при наличии в реакционной смеси ДЭГ происходит его оксицирилирование и дальнейшее полиприсоединение ПО с образованием полимеров следующего строения:



где n и m – число входящих в макромолекулу пропиленоксидных звеньев; R=–(CH₂)₂O(CH₂)₂ – гликоловая составляющая макромолекулы. Это подтверждается изучением ИК-спектров реакционной смеси до и после облучения, а также ИК-спектрами полученных продуктов. При облучении уменьшается интенсивность и в ряде случаев исчезают полосы поглощения, характерные для эпоксидного цикла (в области 765, 915, 1250 и 3040 см^{-1}), и увеличивается интенсивность полосы поглощения в области 1100 см^{-1} , соответствующей колебаниям групп CH₂–O–CH₂.

Фотоинициирование данной реакции проходит по одноквантовому механизму, о чем свидетельствует прямолинейная зависимость между величиной конверсии ПО и интенсивностью света в начале облучения (рис. 1). Фотолиз используемого ТАС проходит также по одноквантовому механизму. [8]. Следовательно, в начальный период облучения скорость полимеризации определяется скоростью фотолиза инициатора.

Из дилатометрических кривых, представленных на рис. 2, видно, что с увеличением интенсивности облучения, а следовательно, и количества поглощенной энергии, скорость реакции возрастает. При этом наблюдается автокатализический эффект, что видно из кривых, имеющих S-образную форму [9]. Индукционный период связан здесь с тем, что процесс идет при переменной возрастающей концентрации катализатора, образующегося при фотолизе ТАС. Фотолиз ТАС в отсутствие мономера проходит на ~50% за более продолжительное время [8]. Проведенные нами опыты фотоинициирования реакции с последующим отключением источника света показали, что в темновых условиях конверсия ПО продолжает расти тем быстрее, чем позже прекращали облучение. Это свидетельствует о накоплении активных центров и образовании «живущего» полимера, как в случае катионной полимеризации ТГФ [8]. Обращает на себя внимание наличие предельного значения конверсии ПО в полимер, не связанное с обратимостью рассматриваемого процесса, поскольку образование мономера при полимеризации α -оксидов термодинамически невозможно. Очевидно, в данном случае часть мономера расходуется на образование

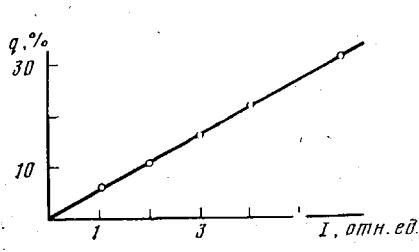


Рис. 1

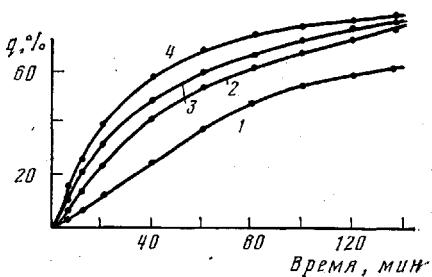


Рис. 2

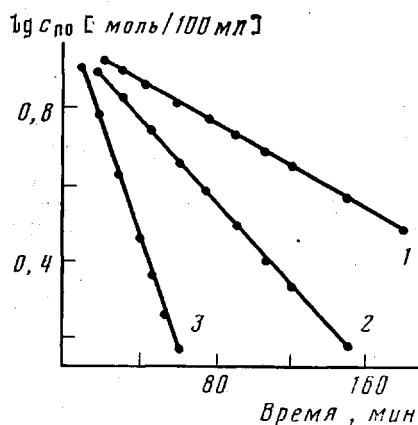


Рис. 3

димеров, тримеров и тетрамеров. Дилатометрические кривые описывают в основном процесс превращения ПО в полимер, поэтому наблюдаемое запределивание наступает до полного исчерпания ПО. Подобную картину наблюдали при полимеризации этиленоксида в присутствии BF_3 и воды [1].

На рис. 3 показаны кинетические кривые реакции ПО и ДЭГ, полученные для одинакового соотношения компонентов при разных температурах. Влияние температуры на скорость превращения ПО подтверждает наличие катализитической темновой стадии процесса. Как видно из данного рисунка, зависимость логарифма концентрации ПО, расходуемого на полимеризацию, от времени имеет прямолинейный характер. Из этого следует, что данная реакция является реакцией первого порядка по ПО [10]. Аналогичную зависимость наблюдали ранее [11, 12] при исследовании взаимодействия ПО со спиртами и полиолами в условиях основного катализа. Из сопоставления кривых на рис. 3 видно, что с повышением температуры скорость превращения ПО увеличивается. Так как скорость фотолиза инициатора не зависит от температуры, изменение температуры оказывает влияние только на темновую стадию процесса — катионную полимеризацию ПО, катализируемую образовавшейся при фотолизе ТАС кислотой Бренстеда.

Исходя из полученных результатов было найдено, что эффективные константы скорости полимеризации ПО в присутствии ДЭГ при разных температурах составляют $1,186 \cdot 10^{-4}$ (283 К), $2,181 \cdot 10^{-4}$ (288 К), $5,297 \cdot 10^{-4}$ (298 К) с^{-1} . Суммарная энергия активации данного процесса, включающего раскрытие оксипропиленового кольца и образование олигоэфира, составляет 70,81 кДж/моль.

Изучение кинетики процесса показало, что скорость его повышается с увеличением концентраций ДЭГ и инициатора в реакционной смеси. Рассчитанные из опытных данных константы скорости расхода ПО на-

Рис. 1. Зависимость глубины превращения ПО в начале облучения от интенсивности света. Время 600 с. 298 К

Рис. 2. Полимеризация в системе ПО : ДЭГ : ТАС = 10 : 1 : 0,01 при 298 К и облучении числом ламп ЛУФ-80 ($r=5$ см) 1 (1), 2 (2), 3 (3) и 4 (4)

Рис. 3. Кинетические кривые фотополимеризованной реакции ДЭГ и ПО при 283 (1), 288 (2) и 298 К (3). $[\text{ПО}] = 12,98$; $[\text{ДЭГ}] = 1,29$; $c_n = 0,013$ моль/100 мл. Облучение — 2 лампы ЛУФ 80 ($r=5$ см)

его полимеризацию находятся в линейной зависимости от концентрации как ДЭГ, так и инициатора в системе.

На основании сказанного выше данный процесс может быть описан следующим уравнением:

$$\frac{-d[\text{ПО}]}{dt} = k[\text{ДЭГ}][\text{ПО}][\text{I}],$$

что находится в согласии с литературными данными для нефотохимических ионных процессов полимеризации ПО в присутствии гидроксилсодержащих соединений [11, 13].

Таким образом, кинетические особенности исследованной реакции определяются в основном темновой стадией процесса, катализированной кислотой Бренстеда, образующейся в результате фотолиза триарилсульфониевой соли.

Авторы благодарят В. Е. Пашинника за предоставление фотоинициатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фурукава Дж., Саегуса Т. Полимеризация альдегидов и окисей. М.: Мир, 1965, с. 174.
2. Благонравова А. А., Драбкина Е. С., Постникова В. А., Тартаковская А. М., Ямский В. А. Лакокрасоч. материалы и их применение, 1974, № 1, с. 63.
3. Лебедев В. С. Пласт. массы, 1979, № 8, с. 48.
4. Эйтелис С. Г., Казанский К. С. В кн.: Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1970, с. 324.
5. Дегтярева А. А., Магдинец В. В., Чайко А. К., Марковский Л. Н., Пашинник В. Е., Коломиец А. В. А. с. 1065437 (СССР). — Опубл. в Б. И., 1984, № 1, с. 109.
6. Crivello G. V., Lam J. H. W. Macromolecules, 1977, v. 10, № 6, p. 1317.
7. Спирин Ю. Л., Дорошенко Н. П. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 3, с. 229.
8. Crivello G. V., Lam J. H. W. J. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 4, p. 977.
9. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1984, с. 345.
10. Лейблер К. Кинетика органических реакций. М.: Мир, 1966, с. 18.
11. Шульга Р. П., Чернышева Л. П., Лебедев В. С., Шариков Ю. В. В кн.: Химия и технология полиуретанов. Владимир: ВНИИСС, 1972, вып. 2, с. 19.
12. Лаздыня Б. О., Перникис Р. Я., Сурна Я. А. Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим., 1976, № 1, с. 74.
13. Лебедев Н. Н., Баранов Ю. И. Кинетика и катализ, 1966, т. 7, № 4, с. 619.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
28.III.1984

УДК 541(127+64)

ОЦЕНКА КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ РОСТА ЦЕПИ ПО ЭНЕРГИЯМ ЛОКАЛИЗАЦИИ ВИНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Сутягин В. М., Лопатинский В. П.

В работе [1] показано, что для радикальных реакций присоединения с участием только углеводородных молекул и радикалов существует линейная зависимость между логарифмом констант скоростей присоединения метильного радикала к углеводородам и суммой энергий локализации для радикала и молекулы. В связи с этим нами проведено сопоставление величин констант скоростей роста цепи (k_p , л/моль·с при 60°, данные [1]) и энергий локализации (L_β , в единицах интеграла β [1, 2]) для ряда винильных мономеров. Под термином энергия локализации в химии полимеров понимают разность между энергией π -электронов молекул мономеров и радикалов, образовавшихся после локализаций одного из электронов на данном атоме, в частности на β -атоме углерода.