

УДК 541(515+64):542.952

**РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ-БИС-АЛЛИЛКАРБОНАТА**

Никифоренко В. С., Алексеев Н. Н., Зайцев Ю. С.

Изучено строение полимера диэтиленгликоль-бис-аллилкарбоната и определены его параметры в рамках модели перекрывающихся статистических клубков. Предложена кинетическая схема синтеза полимера. Методом решения обратной кинетической задачи найдены количественные характеристики скоростей элементарных стадий. Полученные данные удовлетворительно описывают скорость полимеризации диэтиленгликоль-бис-аллилкарбоната.

Гомополимеризация диэтиленгликоль-бис-аллилкарбоната (ДЭАК) изучена недостаточно; число публикаций на эту тему ограничено [1–4]. В то же время сведения о механизме гомополимеризации необходимы для исследований в области синтеза светопрозрачных полимеров, твердотельных детекторов, полимеров для волоконной оптики и т. п. Круг особенностей в случае радикальных реакций диаллильных соединений, к которым относится ДЭАК, существенно шире, чем при радикальном превращении мономеров, содержащих одну двойную связь. Более того основные закономерности синтеза указанных полимеров не могут быть описаны в рамках общих закономерностей полимеризационных процессов.

Полимер ДЭАК получали в массе при 338 К в присутствии инициатора – перекиси бензоила. После достижения необходимой конверсии реакционную смесь охлаждали и разбавляли апетоном; затем добавляли ее к охлажденному (~278 К) метанолу и выдерживали 6 ч в холодильнике. Верхнюю фазу сливали и полимер промывали метанолом. Высаждение повторяли еще раз, а затем полимер сушили в вакууме при 303 К храли при 278 К.

Вискозиметрические измерения раствора полимера в МЭК проводили в вискозиметре Уббеледе при 383 К по методике [5]. θ-температуру, которая для полимера ДЭАК в МЭК составила 303–308 К, определяли согласно работе [6]. Вязкостные характеристики полимеризата в процессе полимеризации измеряли на ультразвуковом вискозиметре «Тип 505», фирма Pollard Unipan Scientific Instruments». Молекулярную массу образцов полимера определяли методом эбулиоскопии, используя в качестве растворителя ТГФ, по методике [5].

Известно [7], что наблюдается существенное различие между разбавленными полимерными растворами, где клубки макромолекул разделены пространством, и более концентрированными, в которых клубки перекрываются. Если учесть, что ДЭАК – мономер, содержащий в своей молекуле две ненасыщенные связи, то можно ожидать, что эти отличия на стадии перекрывания будут усугубляться образованием химической связи между клубками макромолекул полимера. Как показал де Жен [8], в терминах объемной доли полимера Φ^* мы можем определить порог перекрывания как

$$\Phi^* \sim N^{-4/5} \quad (1)$$

Для исследуемого образца полимера ДЭАК ($N=25,5$; $d_n=1,32$ и $d_{\text{ДЭАК}}=1,14$) критическая концентрация полимера в среде мономера составила ~8,6 вес. %. Измерение параметра ηd в продукте полимеризации как функции глубины процесса (рис. 1) показано, что при конверсии 9,2% наблюдается резкое изменение характера нарастания произведения вязкости системы η и плотности полимера. Этот факт можно объяснить только в случае, если допустить, что на стадии до 9,2%-ной конверсии

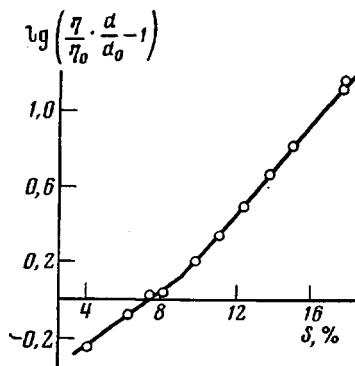


Рис. 1

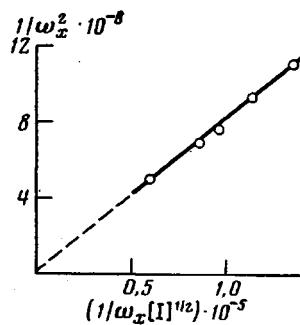


Рис. 2

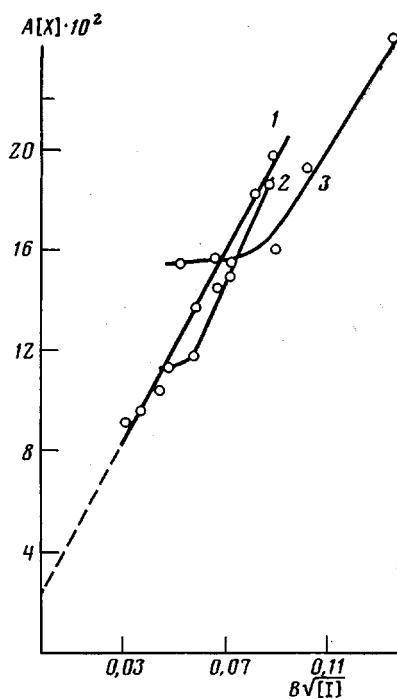


Рис. 3

Рис. 1. Произведение вязкости системы на плотность полимера как функция степени превращения S при полимеризации ДЭАК. [ПБ]=1,5 вес.% от веса мономера, 338 К

Рис. 2. Зависимость $1/\omega_x^2 - 1/\omega_x\sqrt{[I]}$ при полимеризации ДЭАК с различным количеством ПБ при 338 К

Рис. 3. Анаморфозы кривых в координатах $A[X] - B\sqrt{[I]}$ при значениях θ 0,01 (1); 0,03 (2) и 0,1 (3)

образование полимера преимущественно происходит через использование одной двойной связи, а после этого в реакцию вступает и вторая двойная связь. Экспериментальное определение остаточной ненасыщенности полимеризата как функции времени показало, что действительно после конверсии 9,2% расходование двойных связей резко возрастает.

Сколько же двойных связей реагирует в молекуле ДЭАК при образовании полимера на стадии, когда макромолекулы в растворе еще не перекрывались, т. е. до 9,2%? Предварительно заметим, что при использовании двух двойных связей ДЭАК возможны два случая: образуются, во-первых, разветвленный полимер, во-вторых, макромолекулы, характеризующиеся внутримолекулярной сшивкой. Если будет образовываться разветвленный полимер, то макромолекулы ДЭАК (полученные при разных степенях превращения и характеризующиеся одинаковой молекулярной массой) должны отличаться величиной фактора ветвления [7]. Во втором случае должна наблюдаться обратная связь между числом внутримолекулярных связей и характеристической вязкостью образцов полимера. Экспериментальные измерения молекулярной массы и характеристической вязкости (образцов полимера, полученных при различных степенях превращения) показали, что эти величины постоянны для всех полимеров до конверсии 9,2%. Полученные данные, как и спектроскопические измерения Шнэрр и Рассела [4], показали, что на начальной стадии процесса при радикальной полимеризации ДЭАК образуется линейный полимер.

Найденные значения характеристической вязкости и молекулярной массы образцов полимера использовали для расчета сегмента Куна A и стерического фактора σ .

Известно [7], что для олигомеров в θ -условиях

$$[\eta] \sim M^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

что приводит к $K_0 = 6,33 \cdot 10^{-4}$ в уравнении Марка – Куна – Хаувинка для полимера на основе ДЭАК. Учитывая, что для полимера соблюдается условие $[\eta]/M^{\frac{1}{2}} \cdot K_0 < 2,5$, величину сегмента Куна можно определить по формуле [7]

$$A = M_L \cdot (K_0/\Phi_0)^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

где $M_L = M_0/L$; M_0 – молекулярная масса мономерного звена; L – контурная длина цепи. Приняв $M_L \approx 5 \cdot 10^9 \text{ \AA}^{-1}$, как у олигомера полибутилизо-

Кинетические характеристики радикального пути синтеза некоторых полимеров и их статистический сегмент

Мономер	$A, \text{ \AA}$	$k_p/k_p^{\frac{1}{2}},$ $(\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1})^{\frac{1}{2}}$	k_p' $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	$C_x \cdot 10^4$	Температура определения, К	Литература
Диэтиленгликоль-бис-аллилкарбонат	18–21	0,130	130/2 *	55	338	–
Этилен	12	–	19	–	253	[9, 16]
Стирол	20	0,022	178	0,6	333	[7, 20]
Метилметакрилат	15	0,110	1370	0,18	353	[7, 20]
Аллилацетат	–	–	–	700	333	[18]
Аллилхлорид	–	–	–	1600	353	[18]
Акрилонитрил	34	0,110	1000	0,3	333	[7, 20]
Винилацетат	17	0,275 **	–	2,5	333	[20]
Бутадиен	–	–	105/2 *	–	333	[19]
Изоопрен	–	0,04	50/2 *	–	348	[19]

* Для мономера с двумя реакционными центрами наблюдаемое значение в 2 раза больше действительного.

** Определено при температуре 323 К.

цианата с молекулярной массой от $3 \cdot 10^3$ до $31 \cdot 10^3$ [9], можно оценить величину сегмента Куна для полимера ДЭАК в 22 Å.

В работе [10] показано, что

$$[\eta] = \Phi_0 \cdot \frac{(\bar{h}_0)^{\frac{1}{2}}}{M}, \quad (4)$$

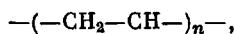
где M – молекулярная масса полимера.

Исходя из экспериментальных данных и уравнения (4) получили, что средний квадрат расстояния между концами макромолекулы равен $\langle \bar{h}_0^2 \rangle = 3,15 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$, а среднеквадратичное расстояние между концами цепи $\langle \bar{h}_0^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = 56 \text{ \AA}$. Отсюда, по определению сегмента Куна [7], в области гауссовых цепей для полимера на основе ДЭАК $A = 18–21 \text{ \AA}$. Полученное значение величины сегмента Куна в сравнении с литературными данными для различных полимеров (таблица) позволяет сделать вывод о гибкоцепном строении макромолекулы ДЭАК, характерном для большинства гибкоцепных полимеров.

Интересно оценить длину мономерного звена в макромолекуле ДЭАК. Известно [8], что

$$(\bar{h}_0^2)^{\frac{1}{2}} = N a^2, \quad (5)$$

где a – эффективная длина, приходящаяся на одно мономерное звено. Значит, для исследованных образцов $a \approx 1,48 \text{ \AA}$, что характерно для длины связи $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ [7]. Поэтому полимерную цепь исследуемого полимера можно представить так:



где $R = -\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

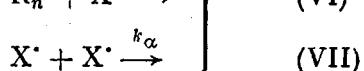
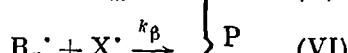
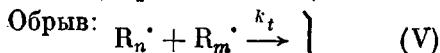
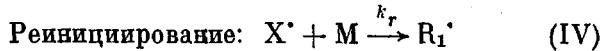
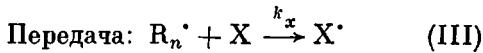
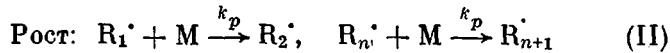
Для такой макромолекулы должно быть характерно большое значение параметра заторможенности внутреннего вращения вокруг единичной связи σ . Действительно, оценив σ как [11]

$$\sigma = \frac{M^n \cdot K_\theta^{1/n}}{3,08 \cdot 10^{-8} \cdot \Phi_\theta^{1/n}}, \quad (6)$$

получаем для полимера ДЭАК $\sigma=3,60$.

Итак, на начальной стадии процесс гомополимеризации ДЭАК в присутствии ПБ осуществляется по одной двойной связи, вследствие чего образуется линейный гибкоцепной полимер.

Известно [1–4], что полимеризация аллиловых мономеров сопровождается деградационной передачей цепи, в которой растущий полимерный радикал отрывает атом водорода от молекулы мономера с образованием относительно неактивного аллилового радикала X^\cdot . Гомогенную полимеризацию ДЭАК на начальной стадии процесса в присутствии перекиси бензоила можно представить следующей кинетической схемой.



Решение кинетической задачи для такой схемы предложил Кайса [12], а недавно Смирнов [13, 14] дал ее строгое решение при известных скоростях инициирования и гомополимеризации, а также условии выполнения закона длинных цепей.

Ранее [15] была определена скорость инициирования полимеризации ДЭАК перекисью бензоила, которая составила $(2,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}$ моль/л·с. Эта величина характерна для скоростей инициирования аллиловых соединений и на порядок ниже, чем в случае инициирования перекисью бензоила винильных соединений. Порядок по инициатору в интервале концентраций ПБ 0,5–3,0% от веса мономера составил $0,82 \pm 0,05$, что близко к литературным данным. Длина цепи в пересчете на одну двойную связь, вычисленная по экспериментальным данным, составила 80, что значительно больше критического [16].

Решение обратной кинетической задачи проводили в условиях приближенного решения, когда обрывом цепи по реакции (VII) можно пре-небречь, что является разумным допущением при полимеризации ДЭАК.

Обработка экспериментальных данных по методике, предложенной Смирновым [13, 14]¹, в координатах $1/\omega_x^2 - 1/\omega_x \sqrt{[I]}$ (рис. 2) позволила определить приведенную скорость неингибиированной полимеризации, которая составила $2,24 \cdot 10^{-4}$ моль⁻¹ л^{1/2} с. Сравнивая полученную величину с экспериментально наблюдаемыми приведенными скоростями, можно заключить, что если бы отсутствовал процесс передачи цепи, приводящий к самоингибированию процесса, то скорость полимеризации ДЭАК была бы на порядок выше. Появление малоактивных аллильных радикалов приводит к ингибированию процесса с коэффициентом ингибиования $0,1 < \gamma < 0,3$.

Используя табулированные в работе [13] значения $A(\gamma, \theta)$ и $B(\gamma, \theta)$, путем подбора θ провели линеаризацию зависимости $A[X]/[M]$ от

¹ Значения параметров даны в приложении.

$\frac{V}{[I]}/[M]$ в интервале ожидаемых значений $6,3 \cdot 10^{-3} < \theta < 3,6$ [13] (рис. 3). В результате получили

$$(\mu'/\kappa') [M] = 2,5 \cdot 10^{-2} \quad (7)$$

Допуская $k_t \approx k_b$ в условиях эксперимента, когда $[X] = [M]$, из уравнения (7) несложно получить

$$k_r/k_x = 6,02 \cdot 10^{-3} \quad (8)$$

Так как $\omega_0 = k_p \sqrt{k_d/k_b} = 2,24 \cdot 10^{-4}$, то, приняв во внимание, что $k_d/f = 2,96 \cdot 10^{-6}$, получили

$$k_p/k_b^{1/2} = 0,13 \quad (9)$$

Из угла наклона прямой рис. 2 находим

$$\kappa_0 = \frac{k_x[X]}{k_p k_d f} = 77,6 \quad (10)$$

Это приводит к

$$k_p/k_x = 180,9 \quad (11)$$

Обсудим полученные данные. В случае полимеризации ДЭАК коэффициент ингибиции $< 0,3$. Как показал Смирнов [14], при $\gamma \leq 0,3$ вероятность обрыва цепи по реакции двух макрорадикалов реакция (V) $< 10\%$. Отсюда следует вывод, что обрыв цепи в случае полимеризации ДЭАК происходит вследствие взаимодействия растущего макрорадикала аллильным малоактивным радикалом по реакции (VI). Принимая во внимание, что радикал X' имеет размеры, близкие размеру мономера, то можно ожидать [17], что $k_b \approx 10^6$ л/моль·с. Значит, из уравнения (9) оценочное значение константы роста при полимеризации ДЭАК будет порядка 130/2. Значение отношения констант скорости ($k_p/k_b^{1/2}$) (таблица) лежит в обычном интервале этих величин при полимеризации виниловых мономеров. Величина, обратная отношению k_p/k_x , носит название константы передачи цепи C_x на ингибитор, и по нашим данным для ДЭАК равна $5,5 \cdot 10^{-3}$. Такое значение C_x позволяет отнести ДЭАК к слабым ингибиторам [14]. Сопоставляя полученные данные с описанными [18–20] (таблица) и учитывая, что при 353 К можно ожидать, что максимальное значение не превысит C_x порядка 100–200, следует отметить, что константа передачи цепи на мономер у ДЭАК значительно выше, чем у винильных соединений, и ниже, чем у моноаллильных.

Полученное значение порядка реакции по инициатору ($0,82 \pm 0,05$) указывает на то, что при полимеризации ДЭАК можно ожидать появление реакции реинициирования. Действительно, отношение константы скорости реакции воспроизведения радикалов в константе скорости образования малоактивных радикалов равно $6,02 \cdot 10^{-3}$ (уравнение (8)). Значит, реакция реинициирования имеет место, а ингибирующая способность мономера ДЭАК на два порядка выше, чем регенерирующая.

Подставим полученные экспериментальные данные в уравнение скорости, выведенное в работе [4]. Для случая полимеризации ДЭАК в наших обозначениях оно имеет вид

$$v = \frac{2fk_d k_p [I]}{k_x} + \frac{f^{1/2} k_d^{1/2} k_p k_r [M][I]^{1/2}}{k_x k_b^{1/2}} \quad (12)$$

Отсюда получаем скорость, равную $3,95 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с (при $[ПБ] = -0,071$ моль/л и 338 К), что хорошо согласуется с экспериментально определенной величиной скорости, которая составила $3,66 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

$\omega = v/[M]\sqrt{I}$ – приведенная скорость процесса, где v – скорость процесса; $[M]$ – концентрация мономера; $[I]$ – концентрация инициатора; ω_x – приведенная скорость ингибиции полимеризации. $\gamma = [R_m^+]'_{x=0}/[R_m^+]_{x=0}$ – коэффициент ингибиции, равный отношению концентраций макрорадикалов в присутствии и отсутствие инги-

батора.

$$A = \theta/2 \left(\sqrt{1 + \theta} \frac{1 - \Phi \gamma^2}{\gamma^2} - 1 \right)$$

$$B = \gamma \sqrt{1 + \theta} \frac{1 - \Phi \gamma^2}{\gamma^2}$$

$$\theta = 4(k_{tmn})_{x=0} \cdot k_{xx}/k_{tmx}^2$$

$$\Phi = (k_{tmn})_x / (k_{tmn})_{x=0}$$

$$\mu' = \mu/[M], \quad \mu = k_r[M] / (k_{tmx}/k_{tmn}) \sqrt{k_{df}[I]} (k_{tmn})_{x=0}$$

$$x_0 = k_x[X]_0 / k_p k_{df}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Dial W. R., Bissinger W. E., DeWitt B. J., Strain F. Industr. and Engng Chem., 1955, v. 47, № 12, p. 2447.
2. Starkweather H. W., Eirich F. R. Industr. and Engng Chem., 1955, v. 47, № 12, p. 2452.
3. Володина В. И., Тарасов А. И., Спасский С. С. Успехи химии, 1970, т. 39, № 2, с. 276.
4. Schnarr E., Russel K. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, p. 913.
5. Шатенштейн А. И., Вырский Ю. П., Правикова Н. А., Алиханов П. П., Жданова К. И., Изюмников А. Л. Инструкция по методам определения молекулярного веса полимеров, фракционированию и определению молекулярно-весового распределения. М.: Гос. комитет по химии при Госплане СССР. 1963. 246 с.
6. Адамски П. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 12, с. 2770.
7. Рафиков С. Р., Будотов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978, 328 с.
8. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982. 368 с.
9. Цветков В. А., Штеникова Й. Н., Витовская М. Г. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 3, с. 566.
10. Ryup C., Fixman M. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 3838.
11. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973, 350 с.
12. Kice J. L. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 6274.
13. Смирнов Б. Р., Карапетян З. А. В кн.: Карбоцепные соединения. М.: Наука, 1977, с. 10.
14. Смирнов Б. Р. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 4, с. 877.
15. Никифоренко В. С., Алексеев Н. Н., Зайцев Ю. С., Афанасьева И. И., Булавин А. В. В кн.: Тез. докл. V респ. конф. по высокомолекулярным соединениям. Киев: Наук. думка, 1984, с. 199.
16. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высш. школа, 1978. 367 с.
17. Норт А. В кн.: Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров. М.: Мир, 1977, с. 162.
18. Jefferson A., Kirro H. M. Proc. Roy. Aust. Chem. Instr., 1974, v. 41, № 6, p. 129.
19. Спирин Ю. Л. Реакции полимеризации. Киев: Наук. думка, 1977. 132 с.
20. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наук. думка, 1971. 536 с.

Украинский научно-исследовательский
институт пластмасс

Поступила в редакцию
12.II.1985

RADICAL POLYMERIZATION OF DIETHYLENEGLYCOL-*bis*-ALLYL CARBONATE

Nikiforenko V. S., Alekseev N. N., Zaitsev Yu. S.

Summary

The structure of the polymer of diethyleneglycol-*bis*-allyl carbonate has been studied and its parameters in the framework of the overlapping statistical coils model have been determined. The kinetic scheme of polymerization is proposed. The quantitative characteristics of rates of elementary stages have been found by solution of the inverse kinetic problem. The obtained data satisfactorily describe the rate of polymerization of diethyleneglycol-*bis*-allyl carbonate.