

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ С ПРОСТЫМИ АЛЛИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ

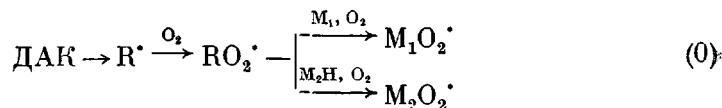
Салистый С. М., Могилевич М. М.

В технологии органических покрытий и пластмасс широко используют композиции соединений винильного и аллильного типа. Простые эфиры аллилового спирта применяют для устранения кислородного ингибиравания в мономер-олигомерных композициях типа ненасыщенных полимеров, содержащих наряду с олигэфирмалеинатами также стирол или диметакрилаты (ТГМ-3). Механизм устранения ингибиравания неясен. Предполагается, что кислородное ингибиравание ликвидируется за счет вырожденного разветвления цепи на аллильных гидропероксидах [1].

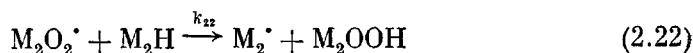
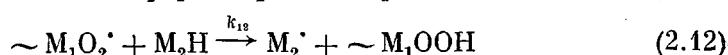
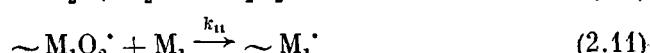
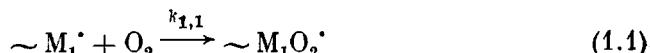
Цель настоящей работы — изучение сополимеризации стирола и бутилметакрилата (БМА) с диаллиловым эфиром триметилолпропана (ДАЭТ) для определения специфических особенностей полимеризации композиций винильных и аллильных мономеров (олигомеров) в присутствии кислорода. Исследовали инициированную ДАК окислительную сополимеризацию в системах стирол — ДАЭТ и БМА — ДАЭТ при 333 К и парциальном давлении кислорода $P_{O_2}=21-100$ кПа по скорости поглощения кислорода w_{O_2} на волюметрической установке [2]. Характеристики и способ очистки веществ соответствовали описанным [3].

Установлено, что в интервале $P_{O_2}=21-100$ кПа w_{O_2} не зависит от P_{O_2} и пропорциональна $[ДАК]^{0.5}$. Это позволило в сочетании с известными механизмами продолжения цепи при окислении винильных мономеров [4] и простых аллильных эфиров [5] предложить следующую схему окислительной сополимеризации.

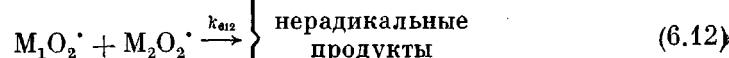
Инициирование



Рост цепи



Обрыв цепи



w_{O_2} для подобной схемы (при лимитирующих стадиях (2.11), (2.12), (2.21),

(2.22) и условии стационарного режима, когда $w_{2,12}=w_{2,21}$ находится по уравнению (1) [6]

$$w_{0_2} = w_i \frac{r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2H] + r_2[M_2H]}{\{(r_1a_1[M_1])^2 + \varphi a_1 a_2 r_1 r_2 [M_1][M_2H] + (r_2 a_2 [M_2H])^2\}^{0.5}}, \quad (1)$$

где w_i — скорость инициирования; $a_1 = k_{611}^{0.5}/k_{11}$; $a_2 = k_{622}^{0.5}/k_{22}$; $r_1 = k_{11}/k_{12}$; $r_2 = k_{22}/k_{12}$; $\varphi = k_{612}/(k_{611}k_{622})^{0.5}$; M_1 — стирол или БМА; M_2H — ДАЭТ.

Кинетические характеристики окислительной сополимеризации r_1 , r_2 и φ были рассчитаны по специальной программе (базирующейся на решении уравнения (1)) на основании экспериментальных данных по зависимости w_{0_2} от состава (рис. 1, точки). Расчетные зависимости w_{0_2} от состава (рис. 1, сплошные линии) удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Значения констант сополимеризации приведены ниже.

Система	r_1	r_2	φ
Стирол — ДАЭТ — O_2	$0,76 \pm 0,1$	$0,14 \pm 0,02$	7,00
БМА — ДАЭТ — O_2	$0,87 \pm 0,08$	$0,36 \pm 0,06$	0,37

Данные рис. 1 показывают, что зависимости w_{0_2} от состава для систем стирол — ДАЭТ (кривая 1) и БМА — ДАЭТ (кривая 2) существенно различны. Можно было ожидать, что поскольку $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$, w_{0_2} при любом

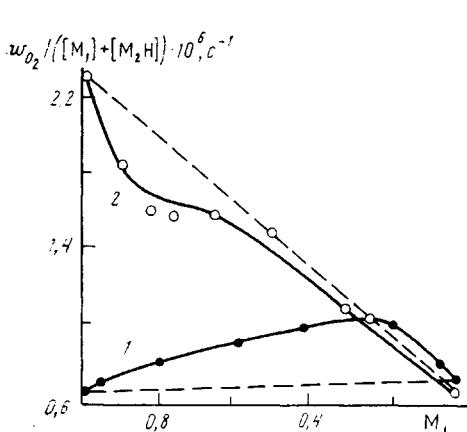


Рис. 1

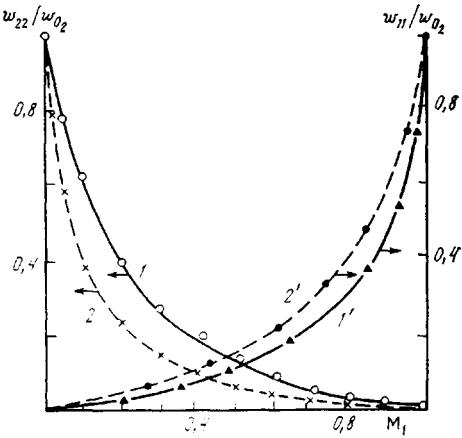


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость w_{0_2} БМА — ДАЭТ (1) и стирол — ДАЭТ (2) от их состава при 333 K . $w_i = 3,24 \cdot 10^{-8}$ (1) и $1,08 \cdot 10^{-8}$ моль/л·с (2)

Рис. 2. Влияние состава смесей БМА — ДАЭТ (1, 1') и стирол — ДАЭТ (2, 2') на относительную скорость образования аллильного гидропероксида (1, 2) и полипероксида (1', 2'') при 333 K

составе смеси будет больше суммы w_{0_2} отдельно взятых мономеров (зависимость суммы w_{0_2} отдельных мономеров от состава указана на рис. 1 штриховой линией). При значениях r_1 и $r_2 < 1$ роль перекрестных реакций роста цепи (2.21) и (2.12) больше, чем соответствующих реакций (2.11) и (2.22) для отдельно взятых мономеров. Это становится понятным, если учесть, что при r_1 и $r_2 < 1$: $k_{12} > k_{11}$ и $k_{21} > k_{22}$. Такая картина действительно наблюдается для системы БМА — ДАЭТ (кривая 2, рис. 1). Для системы стирол — ДАЭТ (при любом составе) w_{0_2} меньше суммы w_{0_2} для отдельно взятых мономеров (рис. 1, кривая 1). Значение $\varphi > 1$ для системы стирол — ДАЭТ показывает, что перекрестный обрыв цепи по реакции (6.12) оказывается в этом случае основным видом обрыва. Для системы БМА —

ДАЭТ $\varphi < 1$, и обрыв цепи происходит в основном по реакциям (6.11) и (6.22). По-видимому, уменьшение величины w_{O_2} в системе стирол – ДАЭТ обусловлено понижением стационарной концентрации радикалов-носителей цепи, что эквивалентно уменьшению длины кинетических цепей.

Продуктами окислительной полимеризации по схеме являются полипероксид (I), образующийся в последовательных реакциях (2.21) – (2.11) – (1.1) – (2.12) и аллильный гидропероксид (II) (реакции (1.2) и (2.22))



Относительную скорость образования аллильного гидропероксида II можно определить из соотношения скорости реакции (2.22) к общей скорости окисления, равной сумме скоростей лимитирующих стадий (2.11) – (2.22). Тогда удельная скорость образования продукта II равна $w_{2.22}/(w_{2.11}+w_{2.12}+w_{2.21}+w_{2.22})$. С учетом того что $w_{2.12}=w_{2.21}$ (в стационарном приближении, при условии достаточно длинных цепей) после преобразований получим

$$w_{2.22}/w_{O_2} = \frac{r_2[M_2H]^2}{r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2H] + r_2[M_2H]^2} \quad (2)$$

Очевидно, относительная скорость образования полипероксида равна

$$1 - w_{2.22}/w_{O_2} \quad (3)$$

Аналогично можно найти относительную скорость образования концевых гидропероксидных групп полипероксида I, равную $w_{2.12}/w_{O_2}$

$$w_{2.12}/w_{O_2} = \frac{[M_1][M_2H]}{r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2H] + r_2[M_2H]^2} \quad (4)$$

На рис. 2 приведены результаты расчетов относительных скоростей по уравнениям (2) – (4). Из этих данных следует, что на шкале состава M_1/M_2 для окислительной полимеризации винильных и аллильных соединений можно выделить три характерные области. Первая область, где в основном происходит образование гидропероксида II, вторая, где основным продуктом является полипероксид I, и третья, переходная область, где продукты I и II образуются в соизмеримых количествах. Протяженность каждой из областей определяется соотношением $[M_1] : [M_2]$ в композиции и величинами r_1 и r_2 , а границы областей можно установить по критериальным условиям, проанализированным ранее [7].

Уравнения (2) – (4) и их графическое отображение (рис. 2) могут служить основой для рассмотрения особенностей окислительной сополимеризации винильных (строения $H_2C=CHR$ и $H_2C=CR_1R_2$) и аллильных соединений в реальных композициях, в том числе роли аллиловых эфиров в устраниении ингибирующего влияния кислорода. В настоящее время наиболее достоверной представляется следующая трактовка имеющихся экспериментальных данных. Аллиловые эфиры в окислительной сополимеризации с винильными соединениями ответственны за образование концевого гидропероксидного звена полипероксида I и гидропероксида II. Для систем стирол – ДАЭТ и БМА – ДАЭТ в области типичных составов полиэфирных лаков $[M_1] : [M_2H] = 6–8$ (мольная доля $M_2H \sim 0,12–0,15$) скорость образования аллильного гидропероксида II и концевых гидропероксидных групп в сумме составляет 10–12% от величины w_{O_2} (рис. 2), а основным продуктом является полипероксид I. С учетом низкой инициирующей способности полипероксидов [8] можно полагать, что простые аллиловые эфиры устраняют ингибирующее влияние O_2 в отверждении полиэфирных лаков за счет генерирования гидропероксидов и поддержания тем самым высоких скоростей инициирования в системе гидропероксид – соль металла переменной валентности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гольдберг М. М. Материалы для лакокрасочных покрытий. М., 1972. 344 с.
2. Цепалов В. Ф. // Завод. лаб. 1964. Т. 30. № 1. С. 111.
3. Салистый С. М., Красноваева В. С., Сухов В. Д., Могилевич М. М. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 1979. Т. 22. № 9. С. 1100.
4. Mayo F. R., Miller A. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 2493.
5. Могилевич М. М., Сухов В. Д., Яблонский О. П. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 6. С. 1355.
6. Mayo F. R., Miller A. A., Russel G. R. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 2500.
7. Салистый С. М., Плисс Е. М., Могилевич М. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1966.
8. Могилевич М. М. Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования. Л., 1977. 173 с.

Черниговский филиал Киевского
политехнического института

Поступила в редакцию
26.1.1986

УДК 541.64:539.26

ОБРАЗОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В МЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ ВСЛЕДСТВИЕ ЕГО КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Зорин А. Д., Умилин В. А., Тайнов А. В., Щуров А. Ф.,
Грачева Т. А., Емельянов Д. Н.

Известно, что глубокая очистка веществ влияет на их физико-химические свойства [1]. Степень чистоты мономеров влияет на их реакционноспособность [2]. Один из перспективных методов глубокой очистки MMA — направленная кристаллизация [3]. Однако при этом в результате фазового перехода жидкость — твердое тело в системе происходят необратимые структурные изменения. Методом лазерной ультрамикроскопии [4] нами было установлено, что в жидком MMA, подвергнутом кристаллизации, резко увеличивается число центров рассеяния света. Структурные неоднородности мономера отрицательно сказываются на оптических свойствах синтезированного на его основе ПММА. О структурных неоднородностях в массе полимеризующегося MMA говорилось в работах [5, 6], о постадийности структурообразования в этой системе — в работе [7]. Было интересно исследовать влияние кристаллизации на появление структурной неоднородности в жидком MMA различной степени чистоты и в полученном на его основе ПММА.

В качестве исходного продукта использовали MMA по ГОСТ 20370-74. Содержание примесей органических веществ в нем приведено в таблице. Анализ осуществляли газохроматографическим методом [3]. Кроме этого, в исходном MMA было зафиксировано две неидентифицированные примеси с концентрацией на уровне $1 \cdot 10^{-2}$ вес. %. Очистку MMA проводили на стеклянной ректификационной насадочной колонне длиной 1,5 м и диаметром 18 мм. Эффективность колонны в отборном режиме при флегмовом числе 30 составляла 15 теоретических ступеней разделения. В результате разгонок были получены образцы очищенного незамороженного мономера, отобранные на разных стадиях очистки. Неидентифицированных примесей в них найдено не было.

Ниже приведено содержание примесей ($\times 10^4$) в неочищенном (в числителе) и очищенном (в знаменателе) незамороженных образцах MMA (в вес. %).

Метанол	Ацетон	Метил-акрилат	Метилизобутират	Этилметакрилат	Метил- α -оксиизобутират	Вода
— 5 — 1-2	— 40 000 — 2-6	— 5 — <1	— 100 — 10-60	— 1 — <1	— 1 — <1	— 1000 — 100-200