

УДК 541.64:536.4:543.422.23

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИАЛЛИЛИЗОФТАЛАТА МЕТОДАМИ ДСК И ПМР

Ушакова И. Л., Денисов В. М., Лебедева М. Ф.,
Писарев О. А., Шевченко М. Л., Мосевич И. К.,
Арбузова И. А., Болдырев А. Г., Кольцов А. И.,

[Кувшинский Е. В.]

Исследовали радикальную полимеризацию диаллилизофталата в присутствии трех инициаторов в режиме непрерывного повышения температуры до 200°. Установили наличие трех пиков тепловыделения, связанных с распадом инициаторов. Прослежена убыль мономера и конверсия двойных связей в ходе полимеризации. На основании данных ДСК и ПМР оценили изменение доли подвешенных двойных связей и доли звеньев между узлами сетки. Процесс полимеризации разделяется на две стадии: квазилинейную полимеризацию и структурирование. Расход мономера протекает с образованием первичных полимерных цепей, тогда как структурирование характеризуется образованием вторичных полимерных цепей по двойным связям.

В результате радикальной полимеризации бифункциональных мономеров диаллилфталата (ДАФ), диаллилизофталата (ДАИ), диаллилтерефталата (ДАТ) до глубоких степеней конверсии образуются нерастворимые пространственно сплитые полимеры. В процессе полимеризации в блоке вязкость системы постепенно нарастает, и при увеличении конверсии выше гель-точки образуется нерастворимый продукт.

Большинство работ по изучению полимеризации диаллиловых эфиров фталевых кислот касаются только первой стадии полимеризации — получения растворимого форполимера. В этом случае изучение можно вести приемами, обычными для монофункциональных мономеров. В работах [1, 2] было изучено влияние температуры в интервале 80—285° на кинетику процесса полимеризации в блоке до гель-точки и структуру образующихся форполимеров для диаллиловых эфиров фталевых кислот. За развитием процесса следили по конверсии аллильных групп. Для инициирования полимеризации использовали ДАК и перикись дикумила (ПДКУ). Было показано, что в интервале 80—230° наибольшей реакционной способностью обладает ДАИ.

Другая часть работ связана с изучением процессов полимеризации после гель-точки. В работах [3, 4] применение калориметрических методов позволило наблюдать один или два пика тепловыделения при отверждении форполимера ДАФ в присутствии различных инициаторов. В работе [4] исследовали зависимость величины экзотермического пика от концентрации инициаторов.

Представляло интерес последовательное изучение двух этапов полимеризации диаллиловых эфиров фталевых кислот путем применения методов, не прерывающих процесс полимеризации. Резкое возрастание вязкости системы, образование нерастворимого продукта, проведение процесса при высоких температурах исключает использованием традиционных методик для изучения таких систем. В настоящей работе была поставлена задача проследить за непрерывным процессом полимеризации ДАИ от мономера до полностью сплитого полимера с помощью методов ДСК и ПМР.

Ранее была проведена полимеризация в блоке в запаянных ампулах в вакууме мономера ДАИ со степенью чистоты 99,9%. Для поддержания равномерной скоро-

сти инициирования и достижения возможно более полной конверсии двойных связей в мономер вводили смесь инициаторов (1 мол.% каждого), распадающихся в различных интервалах температур: циклогексилпероксибикарбонат (ЦПК) – 35–40°, перекись бензоила (ПБЗ) – 60–80°, ПДКУ – 120–130° [5]. Реакцию осуществляли путем ступенчатого нагревания от 40 до 200°. Было показано, что при таком режиме полимеризации конверсия мономера в полимер и исчерпание двойных связей достигала ~100%.

При исследовании процесса полимеризации ДАИ с помощью методов ДСК и ПМР брали ту же смесь мономера и инициаторов, ступенчатое повышение температуры заменили непрерывным нагреванием со скоростью 1 град/мин, что определялось возможностями использованных методик и примерно на порядок превышало среднюю скорость нагревания в предыдущем случае. Во всех описанных в работе опытах применяли идентичный режим прогревания.

Калориметрические измерения проводили на калориметре DSC-111, спектры ПМР высокого разрешения получали на спектрометре «JEOL C-60HL» (рабочая частота 60 МГц). Контроль физико-механического состояния полимера на отдельных этапах прогревания осуществляли термомеханическим методом на автоматическом приборе, сконструированном в ИВС АН СССР [6].

При калориметрических измерениях исходную смесь мономера и инициаторов в инертной атмосфере помещали в герметизируемые алюминиевые капсулы, при спектроскопических – исходную смесь и тонкий стеклянный запаянный капилляр с эталонным веществом ДМСО в инертной среде помещали в стеклянную ампулу и запаивали. Исследуемые смеси прогревали непосредственно в рабочих ячейках каждого прибора. Для термомеханических измерений образцы полимеров прогревали отдельно в стеклянных запаянных ампулах. Контрольными опытами была установлена незначительность влияния различий в материале ячейки и небольших отклонений в режиме прогревания на основные результаты эксперимента.

Термограмма полимеризации ДАИ (зависимость скорости тепловыделения от температуры образца) в присутствии трех инициаторов приведена на рис. 1. Здесь же для сравнения приведена термограмма полимеризации монофункционального мономера MMA в присутствии ПБЗ. Использование другого инициатора или смеси инициаторов смещает термограмму полимеризации MMA по температурной шкале в соответствии с кинетикой распада самого низкотемпературного инициатора, не изменяя ее вида. Видно, что образование линейного полимера проходит в один этап, характеризуется одним узким пиком тепловыделения. Образование пространственно сплошного полимера ДАИ происходит в очень широком интервале температур 40–195° и характеризуется тремя пиками тепловыделения в областях 40–100, 100–135, 135–195°. Контрольными опытами было установлено, что уменьшение или увеличение скорости прогревания не изменяет вид термограммы, незначительно смещающей ее по температурной шкале в сторону более низких или высоких температур соответственно. Тепловой эффект полимеризации, который пропорционален конверсии двойных связей, определяли путем графического интегрирования зависимости dQ/dT от T (кривая 3).

Естественно предположить, что три пика тепловыделения, соответствующие трем этапам процесса полимеризации, связаны с распадом трех присутствующих в системе инициаторов. Для проверки этого предположения был проведен расчет кинетики распада каждого инициатора в режиме подъема температуры с постоянной скоростью.

Задача расчета свелась к интегрированию уравнения кинетики распада инициатора

$$\frac{dc}{dT} = -ck = -ck_0 \exp(-A/T), \quad (1)$$

где $A=U/R$; U – энергия активации реакции; k_0 – предэкспоненциальный множитель; R – универсальная газовая постоянная.

В нашем случае $\frac{dT}{dt} = q$. Интегрируя уравнение (1), находим

$$\int_{0}^{T} \frac{1}{C} \left(\frac{dc}{dT} \right) dT = \ln \left(\frac{c}{c_0} \right) = \frac{k_0 A}{T} \int_{\infty}^{x} \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \frac{k_0 A}{T} I$$

Здесь $x = A/T$.

Интеграл I находили аналитически, разлагая I в ряд по возрастающим степеням

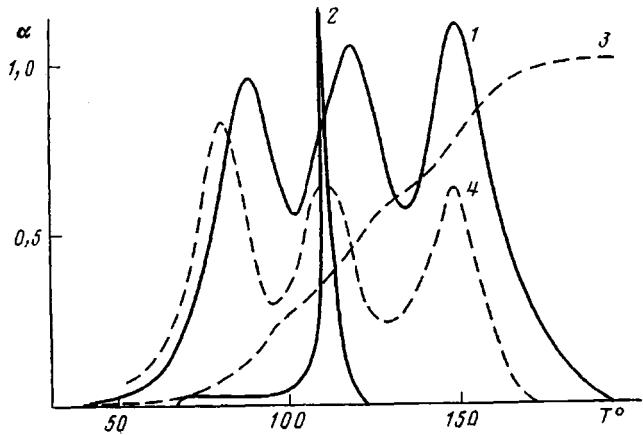


Рис. 1. Термограмма полимеризации dQ/dT ДАИ (1), ММА (2); 3 – изменение конверсии двойных связей α при полимеризации ДАИ; 4 – суммарная расчетная кривая скорости распада инициаторов dc/dT ЦПК, ПБЗ и ПДКУ

$(1/x)^k$ путем многократного интегрирования по частям. Тогда

$$I = \frac{e^{-x}}{x} \sum_{s=1}^n (-1)^s \frac{s!}{x^s}$$

Отбрасывая члены с $n > 3$ (погрешность $\delta \ln \frac{c}{c_0} \geq 0,0041$), находили

$$I = e^{-x} \left(\frac{1}{x^2} - \frac{2}{x^3} + \frac{6}{x^4} \right) = -e^{-A/T} \left\{ \left(\frac{T}{A} \right)^2 - 2 \left(\frac{T}{A} \right)^3 + 6 \left(\frac{T}{A} \right)^4 \right\}$$

Тогда изменение концентрации инициатора при прогревании и скорость распада инициатора вычисляли по формулам

$$\frac{c}{c_0} = \exp \left\{ -\frac{k_0 A}{q} e^{-A/T} \left[\left(\frac{T}{A} \right)^2 - 2 \left(\frac{T}{A} \right)^3 + 6 \left(\frac{T}{A} \right)^4 \right] \right\}$$

$$\frac{1}{c_0} \frac{dc}{dT} = -\exp \left\{ \ln k_0 - \frac{A}{T} - \frac{k_0 A}{q} I \right\} q = \frac{1}{60} \frac{\text{град}}{\text{с}}$$

Значения U и k_0 для каждого инициатора определяли графически, при этом использовали времена полуспада для каждой перекиси при разных температурах, приведенные в работе [5].

Расчетные кривые изменения концентрации и скорости распада инициаторов ЦПК, ПБЗ, ПДКУ при повышении температуры с постоянной скоростью 1 град/мин приведены на рис. 2.

В качестве контрольных были проведены методом ПМР измерения убыли концентрации каждого из трех инициаторов при прогревании в растворе гексахлорбутадиена (рис. 2). Об изменении концентрации ЦПК, ПБЗ, ПДКУ судили по убыли сигналов протона Н-1 в α -положении к С=О, протонов фенильного кольца, сигнала CH_3 -группы соответственно, поскольку аналогичные сигналы продуктов разложения перекисей смешиваются в сторону более высоких полей. На рис. 2 видно, что экспериментальные значения близки к расчетным. Лишь в случае ПДКУ расчетная кривая сдвинута в сторону более высоких температур на 5–10°. Это может быть связано с небольшим отличием констант, рассчитанных по литературным данным, от констант, характеризующих процесс в нашем эксперименте.

На рис. 1 проведено сопоставление кривых скорости тепловыделения при полимеризации ДАИ с тремя инициаторами и суммарной скорости распада системы трех инициаторов (кривая 4), полученной сложением

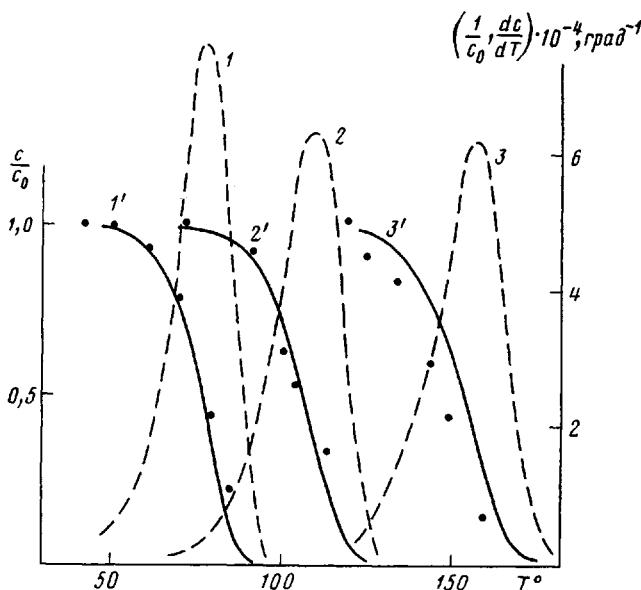


Рис. 2. Кинетика распада инициаторов ЦПК (1, 1'), ПБЗ (2, 2') и ПДКУ (3, 3'); 1–3 – расчетные скорости распада инициаторов $\frac{dc}{c_0}, \frac{dc}{dT}$; 1'–3' – расчетные относительные концентрации c/c_0 и соответствующие экспериментальные значения

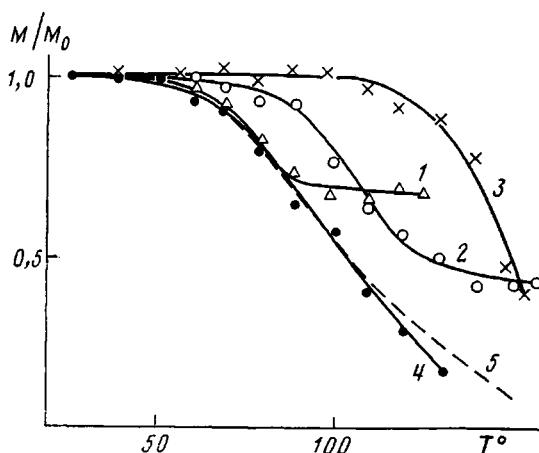


Рис. 3. Изменение концентрации мономера M/M_0 при полимеризации ДАИ с ЦПК (1), ПБЗ (2), ПДКУ (3) и ЦПК+ПБЗ+ПДКУ (4); 5 – кривая, полученная сложением кривых 1, 2, 3

кривых распада каждого инициатора (в случае ПДКУ использовали экспериментальную зависимость). Видно, что развитие каждого этапа процесса полимеризации ДАИ коррелирует с пиком разложения соответствующего инициатора.

Тепловой эффект реакции полимеризации связан с раскрытием двойных связей и прежде всего с расходом мономера. Измерения убыли мономера при полимеризации ДАИ проводили методом ПМР высокого разрешения. В спектры высокого разрешения при прогревании ДАИ дают вклад только сигналы мономера, поскольку раскрытие двойной связи и включение соответствующего фрагмента в полимерную цепь ведет к уширению сигналов вследствие снижения подвижности фрагмента. За изменением концентрации мономера следили по убыли сигналов протонов фенильного кольца, а также по убыли сигналов протонов групп $=\text{CH}-$, $=\text{CH}_2-$, $-\text{OCH}_2-$.

В условиях нарастающей в ходе полимеризации вязкости системы убыль сигналов мономера может быть связана как с расходованием мономера в результате реакции полимеризации, так и с возможной иммобилизацией молекул мономера в жесткой полимерной матрице. Для оценки вклада второго фактора были проведены контрольные опыты по полимеризации ДАИ в присутствии неполимеризующегося *трет*-бутилбензола (ТББ) в количестве 5%. Полагали, что убыль сигнала ТББ в спектре ПМР должна отражать процесс иммобилизации свободного мономера полимерной матрицей. Измерения показали, что концентрация ТББ (за ней следили по сигналу протонов СН₃-группы) не изменяется до 130°, а при дальнейшем прогревании начинает падать. Таким образом, можно полагать, что до 130° эффект иммобилизации молекул мономера в жесткой полимерной матрице не влияет на результаты измерений расхода мономера в ходе полимеризации ДАИ методом ПМР.

Изменение интенсивности сигналов мономера в ходе прогревания смесей ДАИ+ЦПК, ДАИ+ПБЗ, ДАИ+ПДКУ приведено на рис. 3. Видно, что расходование мономера в присутствии каждого из трех инициаторов происходит в интервале распада соответствующей перекиси. Вместе с тем в присутствии ЦПК расход мономера достигает лишь 30%, при этом уширение сигналов остаточного мономера в спектрах ПМР, а значит, и вязкость смеси невелики. Аналогичные изменения происходят и при полимеризации ДАИ в присутствии ПБЗ. При дальнейшем прогревании смесей 1 и 2 не изменяются ни расход мономера, ни ширина сигналов. При полимеризации ДАИ+ПДКУ, когда расход мономера достигает ~60%, сигналы мономера значительно уширяются, количественные измерения становятся затруднительны. Расход мономера при полимеризации ДАИ в присутствии трех инициаторов (кривая 4) характеризуется плавной кривой, совпадающей на первом этапе с кривой ДАИ+ЦПК. При прогревании выше 100° линии в спектрах постепенно уширяются, а при 140° (расход мономера ~90%) измерение сигналов становится невозможным, что свидетельствует об образовании при этой температуре жесткой полимерной матрицы. При увеличении температуры выше 140° происходит исчерпание оставшегося мономера. Этот процесс методом ПМР не контролируется.

Путем линейной суперпозиции кривых 1–3 на рис. 3 можно получить кривую убыли мономера в модельном процессе, в котором исключено влияние жесткой матрицы (кривая 5). Кривые 4 и 5 совпадают до температур ~100°, когда расход мономера составляет ~50%. Выше 110° расход мономера в реальном процессе начинает опережать расход мономера в модельном, что является, видимо, следствием диффузионного контроля на данном этапе полимеризации. После 130°, как было показано ранее, начинает проявляться иммобилизация мономера жесткой полимерной матрицей, что увеличивает расхождение кривых 4 и 5.

Для получения более полной информации о процессе полимеризации были сопоставлены данные методов ДСК и ПМР. Результаты совместного анализа экспериментальных данных, полученных этими методами, представлены на рис. 4. В ходе полимеризации уменьшается концентрация мономера, или, другими словами, доля молекул с двумя двойными связями N_1 , появляются звенья с одной двойной связью (подвешенные двойные связи, их доля N_2) и звенья с раскрытыми обеими двойными связями (их доля N_3), причем $N_1+N_2+N_3=1$. Значение N_1 определяется из относительной интенсивности сигнала ПМР мономера (I_1 , кривая 1): $N_1=I_1$. Доля раскрытых двойных связей определяется по данным ДСК (I_2 , кривая 2): $I_2=N_3+N_2/2$. Тогда доли звеньев с одной и двумя раскрытыми двойными связями определяются по экспериментальным величинам I_1 и I_2 из соотношений: $N_2=2(1-I_1-I_2)$ и $N_3=I_1+2I_2-1$. Изменение N_2 и N_3 в ходе полимеризации ДАИ представлено кривыми 3 и 4 (рис. 4).

На этапах I–III полимеризации (при 40–100, 100–135 и 135–195° соответственно) расход мономера составляет 45, 40 и 15%, а конверсия двойных связей 25, 35 и 40% соответственно (рис. 4, кривые 1 и 2). При этом этап I характеризуется образованием преимущественно звеньев с одной двойной связью ($N_2\sim40\%$), а доля спивок $N_3\sim5\%$ (кривые 3 и 4),

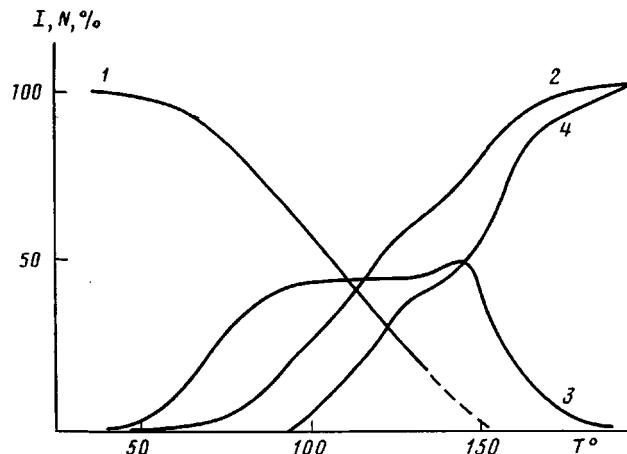


Рис. 4

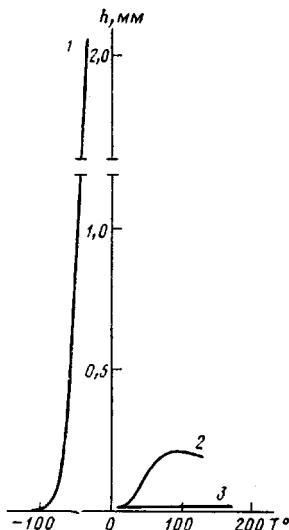


Рис. 5

Рис. 4. Сопоставление данных ДСК и ПМР: 1 – убыль мономера I_1 (метод ПМР); 2 – конверсия двойных связей I_2 (метод ДСК); 3 – изменение доли подвешенных двойных связей N_2 ; 4 – изменение доли звеньев с обеими раскрытыми двойными связями N_3

Рис. 5. Термомеханические кривые для образцов ДАИ, предварительно прогретых до температуры 95 (1), 130 (2) и 170° (3). Нагрузка 98 (1) и 980 кПа (2, 3)

т. е. протекает в основном процесс линейной полимеризации. Этап II характеризуется почти постоянной величиной $N_2 \sim 40\%$ и нарастанием N_3 до 40% – на этапе II наблюдается стационарный процесс формирования пространственной структуры: скорость нарастания количества подвешенных двойных связей при линейной полимеризации равна скорости расходования подвешенных двойных связей в ходе спшивания. Этап III характеризуется небольшим нарастанием, а затем падением доли N_2 , возрастанием доли N_3 на $\sim 60\%$. В конце прогревания полимер ДАИ не содержит мономера и двойных связей, а его конверсия достигает 100%.

Для оценки физико-механического состояния образцов на разных этапах полимеризации ДАИ были изучены термомеханические кривые, снятые методом пенетрации при скорости нагревания 1 град/мин для образцов, прогретых до 95, 130 и 170° (рис. 5). Кривая 1 характерна для текущего квазилинейного полимера, температура размягчения -72° , кривая 2 характеризует спицкий полимер с температурой размягчения 27° , кривая 3 характеризует иерархизирующийся пространственный полимер. Из экспериментальных данных и контрольных опытов были определены величины равновесного модуля упругости E_p и с помощью соотношений теории высокоэластичности [7] оценено количество цепей между узлами в единице объема v и ММ между узлами сетки M_c . Для полимера, прогретого до 95 и 130°, $v_{95} \sim 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и $M_c > 2 \cdot 10^4$, а $v_{130} \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ и $M_c \sim 740$. Полагая, что после 170° $M_c = M_{\text{даи}}$, что соответствует 100% спицкому полимеру, можно получить $v_{170} \sim 3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. В относительных единицах после прогревания до 95° доля цепей между узлами составляет $< 1\%$, после 130° $\sim 35\%$, после 170° – 100%. Эти величины находятся в хорошем согласии с данными по доле звеньев с раскрытыми двойными связями N_3 (рис. 4, кривая 4): 1, 35 и 97%, что является независимым подтверждением правильности оценок, полученных по данным ДСК и ПМР.

Совместные оценки данных ДСК, ПМР и термомеханики позволяют выделить в процессе полимеризации ДАИ две основные стадии: квазилинейную полимеризацию при температурах 40–100° и образование пространственного полимера (100–195°). Расход мономера как на стадии квазилинейной полимеризации, так и на первом этапе структурирования

отражает образование первичных полимерных цепей (цепей с подвешенными двойными связями). Стадия структурирования характеризуется полимеризацией по подвешенным двойным связям с образованием вторичных полимерных цепей. Совокупность методов, представленных в работе, позволяет не только изучить расход мономера и конверсию двойных связей в ходе всего процесса полимеризации, но также и структурно-морфологические характеристики образующегося полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kostański L. K., Królikowski W. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1985. V. 23. № 3. P. 605.
2. Kostański L. K., Królikowski W. // Polymer. 1986. V. 27. № 3. P. 403.
3. Clampitt B. M., German D. E., Galli J. R. // J. Polymer Sci. 1958. V. 27. P. 515.
4. Kambe H., Shibasone J. // Kogyo Kagaku Zasshi. 1966. V. 69. P. 1808.
5. Иванчев С. С. Радикальная полимеризация. М., 1985. 279 с.
6. Захаров С. К., Кувшинский Е. В. // Завод. лаб. 1964. Т. 30. № 11. С. 1399.
7. Трелор Л. Физика упругости каучука. М., 1953. 238 с.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13.VII.1987

DSC AND PMR STUDY OF POLYMERIZATION OF DIALLYL ISOPHTHALATE

Ushakova I. L., Denisov V. M., Lebedeva M. F.,
Pisarev O. A., Shevchenko M. L., Mosevich I. K.,
Arbuzova I. A., Boldyrev A. G., Kol'tsov A. I.,
[Kuvshinskii Ye. V.]

Summary

Radical polymerization of diallyl isophthalate in the presence of three initiators in the regime of continuous elevating of temperature up to 200° has been studied. Three peaks of the heat release related with initiators decay are observed. Monomer consumption and double bonds conversion in the course of polymerization have been studied. The change of the fraction of double bonds connected with a chain and of the fraction of units between cross-links has been evaluated from the DSC and PMR data. Polymerization proceeds in two stages: quasi-linear polymerization and structurization. The monomer consumption results in formation of primary polymer chains, while structurization is related with formation of secondary polymer chains via double bonds.