

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) 32

1990

№ 8

УДК 541.64:542(952+943)

© 1990 г. С. М. Салистый

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ С ФУМАРАТАМИ

Найдены кинетические параметры окислительной сополимеризации стирола, бутилметакрилата и бутилакрилата с дигидрофумаратом. Рассмотрен механизм процесса и установлено влияние природы мономера на длину материальных цепей, образующихся полипероксидов. Проанализированы особенности протекания окислительной полимеризации в реальных системах на основе олигоэфирмалеинатов. Даны рекомендации по уменьшению кислородного ингибирования отверждения олигомер-мономерных композиций.

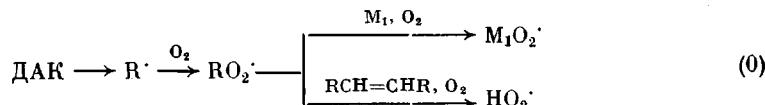
Недостатком олигомер-мономерных композиций на основе олигоэфирмалеинатов (ОЭМ) и стирола или диметакрилата триэтиленгликоля (ТГМ-3) является поверхностная липкость изделий, отвержденных на воздухе, так называемое кислородное ингибирование отверждения [1]. Известно, что при переходе от стирола к ТГМ-3 степень кислородного ингибирования уменьшается [2]. Так как в составе олигомер-мономерных композиций возможно использование и других мономеров (акрилатов, винилацетата [3]), представляет интерес исследование особенностей окислительной сополимеризации ОЭМ с мономерами различной природы.

Цель настоящей работы — исследование окислительной сополимеризации ОЭМ с различными мономерами для определения кинетических характеристик процесса и выявления характера связи строения мономера и степени кислородного ингибирования отверждения.

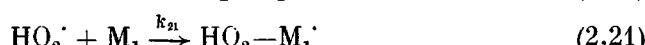
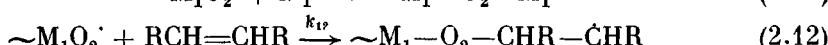
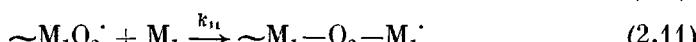
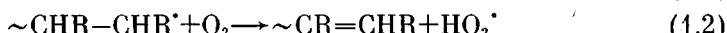
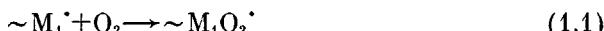
Объектами исследования служили дигидрофумарат (ДБЭФ), используемый в качестве модели ОЭМ (с учетом изомеризации [3]), стирол, бутилметакрилат (БМА), бутилакрилат (БА). Характеристики и способы очистки веществ соответствовали описанным в работе [4]. Инициированную ДАК сополимеризацию исследовали кинетическим методом по скорости поглощения кислорода w_{O_2} при глубине превращения до 0,1%, температуре 353 К и парциальном давлении кислорода (p_{O_2}) 21–100 кПа; w_{O_2} измеряли волюметрически [5].

Установлено, что в приведенных экспериментальных условиях w_{O_2} не зависит от p_{O_2} и пропорциональна $[ДАК]^{0.5}$. С учетом механизмов продолжения цепи при окислении виниловых мономеров и 1,2-дизамещенных производных этилена [6] процесс окислительной сополимеризации можно описать следующей схемой

Инициирование



Рост цепи



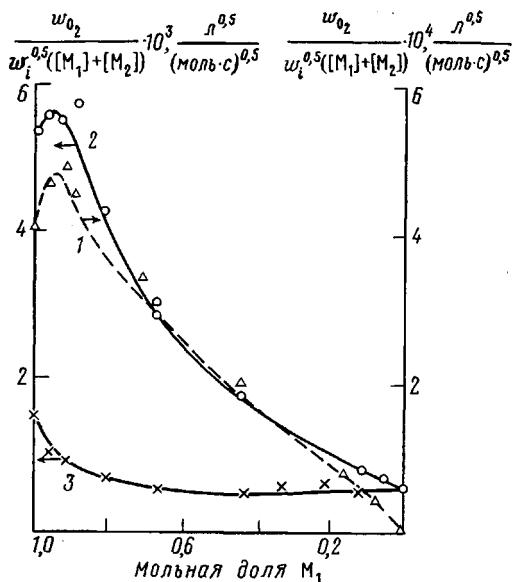


Рис. 1

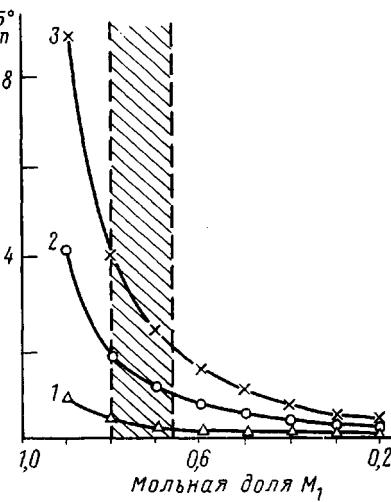
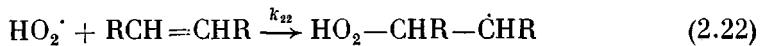


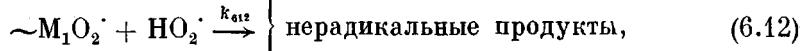
Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости окисления от состава для бинарных смесей стирол – ДБЭФ (1), БМА – ДБЭФ (2), БА – ДБЭФ (3) при 353 К

Рис. 2. Зависимость длины материальных цепей полипероксидов для бинарных смесей стирол – ДБЭФ (1), БМА – ДБЭФ (2), БА – ДБЭФ (3) при 353 К. Заштрихована область реальных составов ненасыщенных полиэфирных лаков



Обрыв цепи



где M_1 – стирол, БМА, БА; $\text{RCH}=\text{CHR}$ – ДБЭФ. Величина w_{O_2} в подобном процессе (при лимитирующих стадиях 2.11, 2.12, 2.21, 2.22) может быть найдена по уравнению соокисления [7]

$$w_{\text{O}_2} = w_i^{0,5} \frac{r_1 [\text{M}_1]^2 + 2[\text{M}_1][\text{M}_2] + r_2 [\text{M}_2]^2}{\{(a_1 r_1 [\text{M}_1])^2 + \varphi a_1 a_2 r_1 r_2 [\text{M}_1][\text{M}_2] + (a_2 r_2 [\text{M}_2])^2\}^{0,5}}, \quad (1)$$

где w_i – скорость инициирования; $r_1 = k_{11}/k_{12}$; $r_2 = k_{22}/k_{21}$; $\varphi = k_{612}/(k_{611}k_{622})^{0,5}$;

$$a_1 = k_{611}^{0,5}/k_{11}; \quad a_2 = k_{622}^{0,5}/k_{22}.$$

На основе экспериментальных данных (точки на рис. 1) по специальной программе на ЭВМ были рассчитаны значения r_1 , r_2 и φ . По ним строили теоретические кривые (рис. 1), которые удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Кинетические характеристики сополимеризации представлены в таблице.

Сравнение констант сополимеризации системы стирол – ДБЭФ в присутствии O_2 и без него (для достаточно близкой системы стирол – диэтилфумарат $r_1=0,3$; $r_2=0,07$ [8, с. 551]) показывает, что в присутствии O_2

Некоторые кинетические параметры сополимеризации

Система	r_1	r_2	φ
Стирол – ДБЭФ – O_2	0,10	0,03	0,5
БМА – ДБЭФ – O_2	0,46	0,42	0,1
БА – ДБЭФ – O_2	1,00	1,00	10,0

константы уменьшаются в 2–3 раза. Это связано с меньшей реакционной способностью пероксидных радикалов RO_2^\cdot по сравнению с алкильными R^\cdot . Например, для метилметакрилата, замена алкильного радикала пероксидным уменьшает реакционную способность в 200 раз [9, с. 43]. Так как r_1 и r_2 – относительные константы, влияние O_2 на их величину значительно меньше: числитель (k_{11}) и знаменатель (k_{12}) отношения $r_1 = k_{11}/k_{12}$ уменьшаются примерно пропорционально. Характер зависимостей (рис. 1) отличается для разных пар мономеров. При малых значениях $[\text{M}_2]$ w_{o_2} в системах стирол – ДБЭФ и БМА – ДБЭФ (рис. 1, кривые 1, 2) растет с увеличением $[\text{M}_2]$, а в системе БА – ДБЭФ (рис. 1, кривая 3) – падает.

Увеличение w_{o_2} , по-видимому, обусловлено тем, что $r_1 < 1$ ($k_{12} > k_{11}$). Взаимодействие полипероксидного радикала $\sim \text{M}_1\text{O}_2^\cdot$ с M_2 протекает быстрее, чем с M_1 . Это подтверждается обратной пропорциональностью роста w_{o_2} и значений r_1 ($k_{12} = k_{11}/r_1$): для стирола рост w_{o_2} более значителен ($r_1 = 0,1$), чем для БМА ($r_1 = 0,46$). Для системы БА – ДБЭФ $r_1 = 1,00$ и w_{o_2} при увеличении $[\text{M}_2]$ должна быть постоянной. Наблюдавшееся (рис. 1) падение w_{o_2} , вероятно, связано с тем, что для этой системы $\varphi > 1$ и реакция 6.12 является основным видом обрыва цепи. Поэтому при неизменной скорости роста цепи ($r_1 = 1,00$) с увеличением $[\text{M}_2]$ повышается скорость обрыва цепи, что и приводит к падению w_{o_2} .

Для системы стирол – ДБЭФ и БМА – ДБЭФ $\varphi < 1$ и скорость обрыва цепи определяется реакциями 6.11 и 6.22. С увеличением $[\text{M}_2]$ скорость обрыва цепи меняется мало и определяющее влияние на w_{o_2} оказывает скорость роста цепи, зависящая от r_1 .

Рассмотрение стадий роста цепи (реакции 2.11–2.22) показывает, что сополимер как таковой не образуется. Взаимодействие полипероксидного радикала $\sim \text{M}_1\text{O}_2^\cdot$ с фумаратом (реакция 2.12) с последующим присоединением кислорода (реакция 1.2) ведет к обрыву материальной цепи и передаче кинетической цепи на радикал HO_2^\cdot . Таким образом, ДБЭФ в данном процессе играет роль не сомономера, а передатчика цепи. При стационарном протекании процесса ($w_{2.12} = w_{2.21}$) и достаточно большой длине кинетических цепей ($w_{\text{o}_2}/w_1 > 10$) большинство материальных цепей начинается по реакции 2.21, а обрывается по реакции 2.12 (кроме областей состава при $[\text{M}_1] \rightarrow \text{O}$ или $[\text{M}_2] \rightarrow \text{O}$). Основным продуктом окислительной полимеризации будет полипероксид

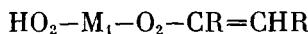


Начальная среднечисленная степень полимеризации полипероксида I может быть определена как отношение скорости роста материальной цепи $w_{2.11}$ к скорости ее обрыва $w_{2.12}$.

$$\bar{P}_n^0 = \frac{w_{2.11}}{w_{2.12}} = \frac{k_{11}[\text{M}_1\text{O}_2^\cdot][\text{M}_1]}{k_{12}[\text{M}_1\text{O}_2^\cdot][\text{M}_2]} = \frac{r_1[\text{M}_1]}{[\text{M}_2]} \quad (2)$$

Степень полимеризации ($n \sim \bar{P}_n^0$) на начальной стадии процесса оказывается зависимой от природы сомономеров (r_1) и состава смеси ($[\text{M}_1]/[\text{M}_2]$).

На рис. 2 приведены рассчитанные по уравнению (2) зависимости степени полимеризации от состава для исследованных бинарных систем. Зависимости рис. 2 показывают, что при $[\text{M}_1]/[\text{M}_2] < 1$ значение степени полимеризации стремится к нулю, независимо от природы мономера. Значения $\bar{P}_n^0 < 1$, по-видимому, соответствуют смесям олигомеров с $\bar{P}_n^0 = 1$ и $\bar{P}_n^0 = 0$. Следует отметить, что для полипероксида I значение $\bar{P}_n^0 = 0$ при $w_{2.11} \ll w_{2.12}$, но так как из условия стационарности процесса $w_{2.12} = w_{2.21}$, то продукт образуется в последовательности реакций 2.21–1.1–2.12 и имеет следующее строение:



II

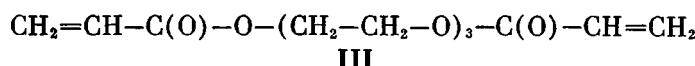
С ростом отношения $[\text{M}_1]/[\text{M}_2]$ длина материальных цепей полипероксидов возрастает пропорционально значению r_1 . Для олигомер-моно-

мерных композиций, содержащих различные мономеры, длина материальных цепей увеличивается в ряду стирол < БМА < БА.

Реальные системы, содержащие ОЭМ, отличаются от модельных на основе ДБЭФ прежде всего полифункциональностью. Молекула ОЭМ содержит несколько (три-четыре и более) двойных связей фумаратного типа. При неограниченном доступе кислорода и достаточной глубине превращения (эти условия реализуются в поверхностном слое изделия) образуется разветвленный полипероксид I, центральный «ствол» которого — ОЭМ, а «ветви» образуют привитые (по реакции 2.12) полипероксидные цепи $\text{HO}_2-\text{M}_1\text{O}_2-[-\text{M}_1\text{O}_2]_n-$. Если M_1 содержит лишь одну двойную связь (стирол), то образовавшийся разветвленный полимер не содержит двойных связей винильного типа и не способен к трехмерной полимеризации даже после устранения кислорода. По-видимому, в образовании подобных полимеров и заключается причина поверхностной липкости изделий на основе композиций ОЭМ с виниловыми мономерами (кислородного ингибиования отверждения). Картина значительно меняется, если M_1 содержит несколько двойных связей, например две, как в ТГМ-3. На больших глубинах превращения возможно участие в сополимеризации обеих двойных связей ТГМ-3. Достаточно велика вероятность того, что разные связи одной и той же молекулы ТГМ-3 войдут в состав полипероксидных цепей, оканчивающихся на разных молекулах ОЭМ. Тем самым полипероксид приобретает трехмерное строение. Появление трехмерного полимера резко повышает вязкость системы и снижает скорость диффузии O_2 . Процесс сополимеризации переходит в диффузационную (по кислороду) область, а затем и в бескислородный режим.

Следовательно, необходимым условием устранения кислородного ингибиования отверждения олигомер-мономерных композиций на основе ОЭМ является полифункциональность винилового мономера. Чем больше двойных связей содержится в молекуле винилового компонента олигомермономерной композиции, тем меньшая глубина превращения необходима для образования трехмерного полипероксида, и тем меньше степень кислородного ингибиования отверждения [9]. Однако применение в составе композиций высокофункциональных олигоэфиракрилатов затруднено их более высокой вязкостью по сравнению с ТГМ-3.

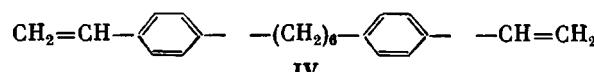
При равной функциональности винилового компонента вероятность образования трехмерного полипероксида увеличивается с ростом длины материальных цепей полипероксида. Из данных рис. 2 следует, что композиция, содержащая соединение



(«акриловый аналог» ТГМ-3), будет значительно менее склонна к кислородному ингибиированию отверждения, чем композиция с ТГМ-3. В области реальных составов ненасыщенных полиэфирных лаков ($[\text{M}_1]/[\text{M}_2]=2-4$) соотношение материальных цепей различных мономеров

$$n_{\text{стирол}} : n_{\text{БМА}} : n_{\text{БА}} = 1 : 4 : 11. \quad (3)$$

Следовательно, замена стирола в составе композиции на соединение типа



(«стирольный аналог» ТГМ-3) не способна снять кислородное ингибиование. В самом деле, в первом приближении длину материальных цепей n полипероксидов можно считать пропорциональной числу двойных связей. Для соединения IV, с учетом соотношения (3), $n=1\times 2=2$, что значительно меньше, чем у ТГМ-3 ($n=4\times 2=8$). В то же время «акриловый аналог» ТГМ-3 (III) по длине материальных цепей ($n=11\times 2=22$) превосходит метакрилат с четырьмя двойными связями типа ТМГФ-11

($n=4 \times 4 = 16$), имея кроме того технологическое преимущество — значительно меньшую вязкость [10]. Замена в составе олигомер-мономерных композиций полифункциональных метакриловых эфиров (типа ТГМ-3) на акриловые является действенным средством уменьшения кислородного ингибирования отверждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольдберг М. М. Материалы для лакокрасочных покрытий. М., 1972. 344 с.
2. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Кочнова З. А. Химия и технология пленкообразующих веществ. М., 1981. 448 с.
3. Омельченко С. И. Сложные полизфиры и полимеры на их основе. Киев, 1976. 214 с.
4. Мачгин В. А. // Дис. ... канд. хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1984. 130 с.
5. Цепалов В. Ф. // Завод. лаб. 1964. Т. 30. № 1. С. 111.
6. Салистый С. М., Могилевич М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 3. С. 222.
7. Mayo F. R., Miller A. A., Russel G. R. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 2500.
8. Хэм Д. Сополимеризация. М., 1971. 616 с.
9. Могилевич М. М. Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования. Л., 1977. 176 с.
10. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М., 1983. 232 с.

Черниговский филиал Киевского
политехнического института

Поступила в редакцию
06.05.89

S. M. Salisty

OXIDATIVE COPOLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS WITH FUMARATES

Summary

Kinetic parameters of oxidative copolymerization of styrene, butyl methacrylate and butyl acrylate with dibutyl fumarate have been determined. The mechanism of the process is discussed. The effect of the monomer nature on the length of material chains of formed polyperoxides is shown. The features of oxidative polymerization in particular systems on the basis of oligoester maleates are analysed. The recommendations on decrease of oxygen inhibition of curing of oligomer monomer compositions are given.