

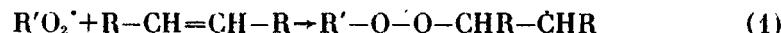
© 1992 г. С. М. Салистый, Л. М. Миронович, А. В. Соколов

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАТОВ С ФУМАРАТАМИ И АЛЛИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА

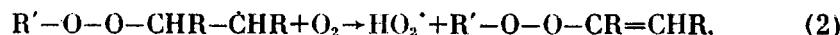
Изучена сополимеризация в тройной системе бутилакрилат – диаллиловый эфир trimетилпропана – дигидрофумарат в присутствии кислорода. Найдено, что скорость поглощения кислорода на малых глубинах превращения может быть рассчитана по уравнению для совместного окисления трех мономеров. Определены кинетические характеристики процесса. Показано, что влияние аллилового эфира на характер процессов сополимеризации существенно различно в системах, содержащих акриловые и метакриловые эфиры. Даны оценка применению аллиловых эфиров в реальных композициях на основе олигоэфирмалеинатов.

Мономер-олигомерные композиции на основе олигоэфирмалеинатов (фумаратов) и винильных мономеров (олигомеров, как правило, содержат третий компонент – простой эфир аллилового спирта. Назначение последнего компонента – устранение кислородного ингибиования отверждения, заключающегося в поверхностной липкости изделий и покрытий на основе композиций [1].

Особенности полимеризации в присутствии кислорода в трехкомпонентных мономер-олигомерных композициях изучали на примере модельных бинарных смесей мономеров [2–4]. Установлено, что кислородное ингибиование полимеризации подобных систем может быть обусловлено спецификой окислительной сополимеризации малеинатов (фумаратов), заключающейся в передаче цепи на радикал HO_2^{\cdot} [5]:



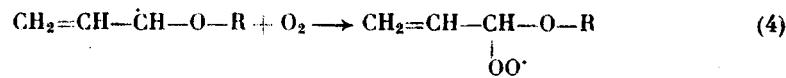
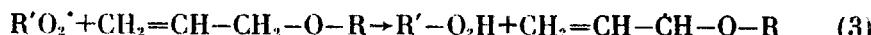
и



где $\text{R}'-\text{O}_2^{\cdot}$ – радикал, полученный из винильного мономера; $\text{RCH}=\text{CHR}$ – малеинат (фумарат).

Таким образом, в присутствии кислорода, малеинат является не сомономером, а передатчиком цепи. Наличие в композиции с винильным мономером малеината (фумарата) ведет к резкому ограничению длин материальных цепей. Лишний поверхностный слой изделий состоит из низкомолекулярных продуктов. В более удаленных от поверхности слоях изделий формирование полимерного тела происходит при ограничением доступе кислорода, и малеинат (фумарат) выступает в роли сомономера, что ведет к образованию трехмерного полимера.

Аллиловые эфиры также являются передатчиками цепи:



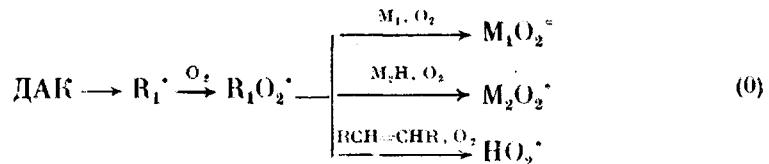
При этом возможно образование (в стадиях роста цепи) полимерных и мономерных продуктов, содержащих гидропероксидные группы. Устранение кислородного ингибиования добавкой аллилового эфира не может быть удовлетворительно объяснено в рамках рассмотренных бинарных модельных смесей. Известно, что рост скорости поглощения кислорода способствует уменьшению кислородного ингибиования в соответствии с послойным механизмом окислительной полимеризации в пленках [6].

В настоящей работе изучена окислительная сополимеризация в тройной системе: бутилакрилат (БА) – диаллиловый эфир trimетилолпропана (ДАЭТ) – дибутилфумарата (ДБФ). Эта композиция является модельной по отношению к реальным системам, состоящим из акриловых мономеров (олигомеров), аллиловых эфиров и олигофирмалеинатов (фумаратов) при полимеризации на воздухе на малых глубинах превращений.

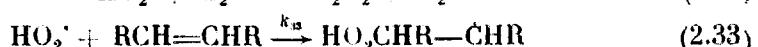
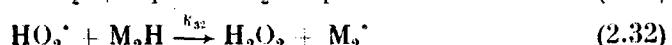
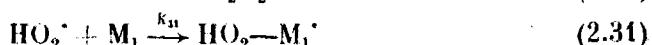
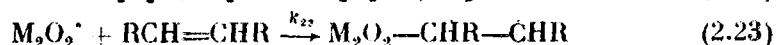
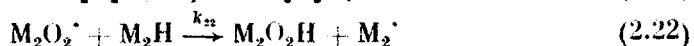
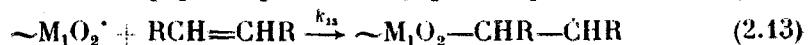
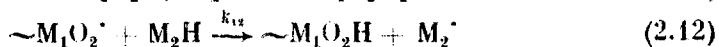
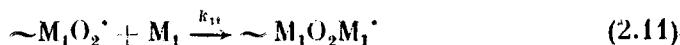
Кинетику процесса изучали по скорости поглощения O_2 на установке типа [7] на глубинах превращения не более 0,1% при 353 К и парциальном давлении кислорода p_{O_2} , 20–100 кПа. Мономеры очищали по обычным методикам и контролировали по кинетическому критерию чистоты [8].

В принятых экспериментальных условиях скорость инициированной ДАК окислительной сополимеризации тройной смеси мономеров M_1 (БА) – M_2H (ДАЭТ) – $RCH=CHR$ (ДБФ), измеренная по скорости поглощения кислорода w_{O_2} , не зависит от p_{O_2} и прямо пропорциональна $[ДАК]^{0.5}$. Эти данные позволяют описать процесс схемой совместного окисления, которая с учетом механизмов продолжения цепи, типичных для использования мономеров [2–4], будет иметь следующий вид.

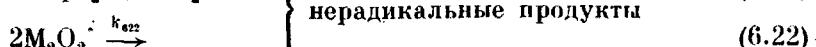
Инициирование:



Рост цепи:



Обрыв цепи:



нерадикальные продукты

При лимитирующих стадиях (2.11) – (2.33) w_{O_2} может быть рассчитана

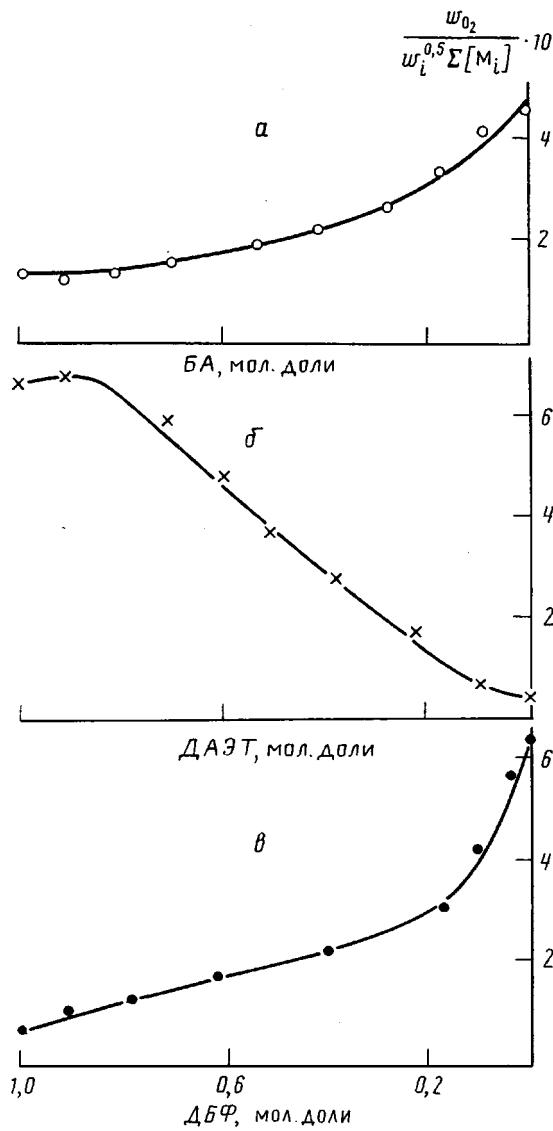


Рис. 1. Зависимость w_{02} от содержания БА (α), ДАЭТ (β) и ДБФ (γ) в тройной смеси при 353 К. $3.2 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с w_i . α : $[ДАЭТ] : [ДБФ] = 1$; β : $[БА] : [ДБФ] = 1$; γ : $[БА] : [ДАЭТ] = 1$

по уравнению [9]

$$w_{02} = w_i^{0.5} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{n=3} [M_i] A_i + \sum_{i,j}^{n=3} [M_i] A_j r_{ij}}{\left(\sum_i^{n=3} a_i^2 A_i^2 + \sum_{i,j}^{n=3} \varphi_{ij} a_i a_j A_i A_j \right)^{0.5}}, \quad (5)$$

где w_i — скорость инициирования, $r_{ij} = k_{ii}/k_{jj}$,

$$a_i = k_{6ii}/k_{i0}, \quad \varphi_{ij} = k_{6ij}/(k_{6ii} \cdot k_{6jj})^{0.5},$$

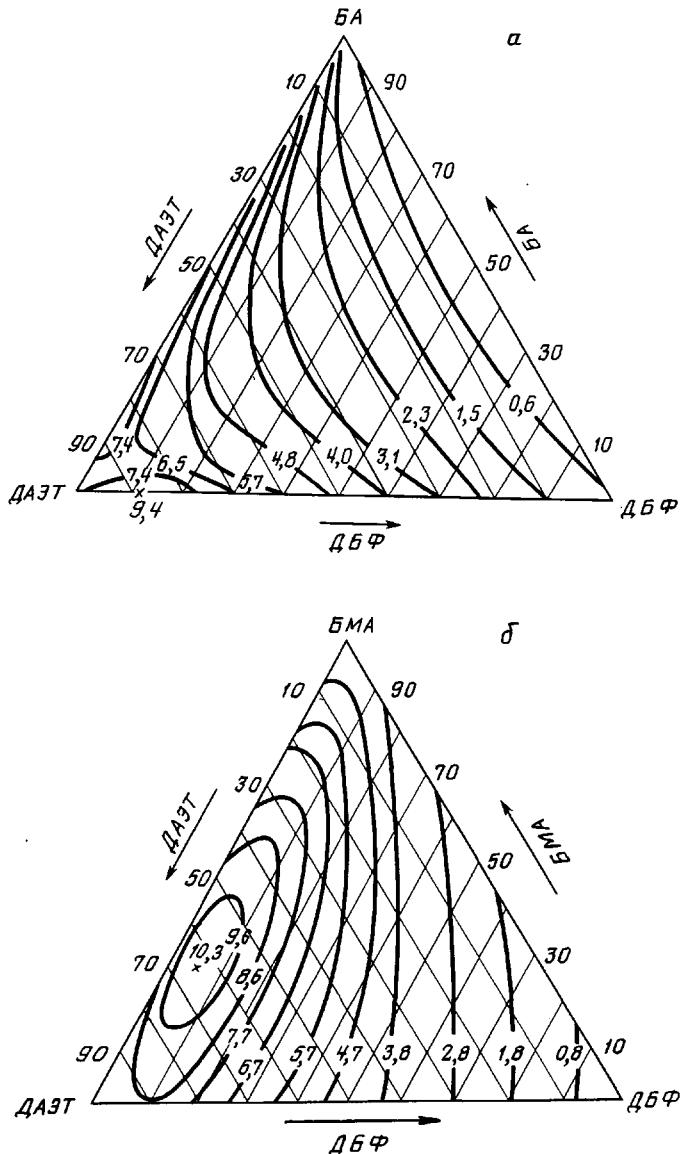


Рис. 2. Зависимость w_{01} от состава смесей БА-ДАЭТ-ДБФ (α) и БМА-ДАЭТ-ДБФ (δ) при 353 К. Числа на изолиниях соответствуют значениям $(w_{01}/w_i^{0.3}) \sum [M_i] \cdot 10^3$

$$A_i = [M_i] \cdot \frac{[M_j] + [M_k]}{[M_j]/r_{ij} + [M_k]/r_{ik}}$$

Параметры уравнения r и φ могут быть определены по методике [9], исходя из констант сополимеризации бинарных систем 2–4. [10]. Для системы БА – ДАЭТ – ДБФ: $r_{12}=0,07$; $r_{13}=1,00$; $r_{21}=0,26$; $r_{23}=0,12$; $r_{31}=1,00$; $r_{32}=0,14$; $\varphi_{12}=3,53$; $\varphi_{13}=10,00$; $\varphi_{23}=0,13$.

На рис. 4 приведены зависимости w_{01} от состава тройной смеси, из которых видно, что экспериментальные данные (точки) удовлетворительно совпадают с данными расчетов по уравнению (5) (сплошные кривые).

Расчетная зависимость ω_0 от состава системы БА – ДАЭТ – ДБФ приведена на рис. 2, а. Для сравнения на рис. 2, б представлена аналогичная зависимость для смеси БМА – ДАЭТ – ДБФ. Характер зависимостей рис. 2, а и 2, б существенно различен. Рост скорости сополимеризации в системе БА – ДАЭТ – ДБФ происходит с увеличением концентрации ДАЭТ (или с уменьшением содержания БА и ДБФ). Максимум ω_0 достигается в точке с $[БА]=0$. С учетом отмеченного выше о механизмах продолжения цепи для ДАЭТ и ДБФ основными продуктами окислительной полимеризации в максимуме ω_0 , будут низкомолекулярные гидропероксиды, что никак не способствует структурированию системы и переходу в диффузионный (по O_2) режим. В случае системы БМА – ДАЭТ – ДБФ (рис. 2, б) ω_0 (в первом приближении) растет с уменьшением концентрации ДБФ и с увеличением содержания БМА и ДАЭТ. Продуктами сополимеризации в максимуме рис. 2, б будут полипероксиды, т. е. полимерные продукты, накопление которых со временем вызовет консистентные изменения в системе с переходом в диффузионный режим по кислороду со всеми вытекающими отсюда последствиями [6]. При переходе от модельных к реальным системам различия станут еще более заметными. Можно сделать вывод, что введение аллиловых эфиров в мономер-олигомерные композиции на основе акриловых эфиров менее эффективно, чем в композиции на основе метакрилатов. Полученный результат касается лишь степени кислородного ингибирования композиций, так как основные показатели полученного полимерного тела определяются сополимеризацией в безкислородном режиме, которой присущи иные закономерности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Омельченко С. И. Сложные полизифиры и полимеры на их основе. Киев, 1976. 214 с.
2. Салистый С. М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 8. С. 1606.
3. Салистый С. М., Могилевич М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 3. С. 222.
4. Салистый С. М., Могилевич М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 1. С. 29.
5. Мачтин В. А.: Дис. ... канд. хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР. 1984. 130 с.
6. Могилевич М. М. Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования. Л. 1977. 173 с.
7. Цепалов В. Ф. // Завод. лаб. 1964. Т. 30. № 1. С. 111.
8. Багдасарян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М., 1966. 159 с.
9. Салистый С. М., Соколов А. В. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. С. 477.
10. Салистый С. М. // Укр. хим. журн. 1990. Т. 56. № 5. С. 528.

Полтавский кооперативный
институт

Поступила в редакцию
18.02.92