

УДК 541.64:542(943+952)

## **ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРИ ПЛЕНКООБРАЗОВАНИИ АЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ**

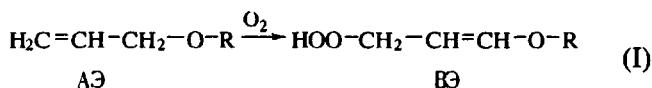
© 1993 г. С. М. Салистый, Л. М. Миронович

*Полтавский кооперативный институт  
314601 Полтава, ул. Ковала, 3*  
*Поступила в редакцию 27.10.92 г.*

Поступила в редакцию 27.10.92 г.

Изучена окислительная сополимеризация в бинарной смеси винилбутиловый эфир-диаллиловый эфир триметилолпропана. Определены кинетические характеристики процесса:  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $\Phi$ . Значения  $r_1$  и  $r_2$  использованы для анализа протекающих при пленкообразовании гексааллил-(бис-пентаэритрит)адипината. Показана применимость кинетической схемы соокисления в бинарной смеси к начальному этапу пленкообразования гексааллил-(бис-пентаэритрит)адипината. Путем сопоставления теоретических и экспериментальных значений скорости изменения ненасыщенности пленок и скорости окисления при пленкообразовании найдено, что вклад деструктивных процессов в пленкообразование гексааллил-(бис-пентаэритрит)адипината уменьшается к концу индукционного периода трехмерной полимеризации.

Простые эфиры аллилового спирта (АЭ) находят применение в составе ненасыщенных полизифиров и в качестве самостоятельного пленкообразователя [1]. Особенностью пленкообразования АЭ является изомеризация при окислении с образованием производных виниловых эфиров (ВЭ) [2]:



Этому превращению отводят немаловажную роль в интерпретации особенностей пленкообразования АЭ. Двойная связь в ВЭ характеризуется высокой активностью в свободнорадикальных процессах по сравнению с малоактивной аллильной связью. При наличии передатчиков цепи или кислорода полимеризация полифункциональных мономеров или олигомеров ведет к образованию относительно низкомолекулярного высокоразветвленного термопластичного полимера, из которого в дальнейшем формируется трехмерный полимер. Такие растворимые промежуточные полимеры ( $\beta$ -полимеры) в случае пленкообразования АЭ удается выделить и охарактеризовать [3]. Считается, что сополимеризация ВЭ с кислородом и АЭ ведет к образованию цепей  $\beta$ -полимеров.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для количественной оценки возможности подобного механизма образования  $\beta$ -полимеров нами было проведено исследование полимеризации высокофункционального АЭ – гексааллил-(бис-пентаэритрит)адипината (ГАПА) при 338 К

на воздухе в пленках толщиной 35 мкм. Количественные характеристики окислительной сополимеризации АЭ и ВЭ были определены на модельных соединениях: диаллиловом эфире триметилолпропана (ДАЭТ) и винилбутиловом эфире (ВБЭ). Синтез, свойства и способы очистки объектов исследования соответствовали описанным в работе [4]. Ненасыщенность пленок определяли броматометрическим методом [5]. Скорость поглощения кислорода  $\omega_{O_2}$  измеряли на установке [6]. Инициирование процессов окислительной полимеризации в блоке осуществляли ДАК, в пленке – окислительно-восстановительной инициирующей системой, состоящей из 0.55% гидропероксида циклогексанона и 0.1% нафтената кобальта (в пересчете на металл).

Окислительную сополимеризацию ВБЭ и ДАЭТ исследовали кинетическим методом по скорости поглощения кислорода в блоке при глубине превращения менее 0.1%, 338 К и парциальном давлении кислорода  $p_O_2 = 21 - 100$  кПа.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно экспериментальным данным, скорость поглощения кислорода в интервале  $p_{O_2} = 21 - 100$  кПа не зависит от  $p_{O_2}$  и пропорциональна [ДАК]<sup>0.5</sup>. В сочетании с известными механизмами продолжения цепи аллильных и винильных мономеров [7, 8] можно предложить следующую схему окислительной сополимеризации этих веществ<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Уравнения взяты из работы [8].

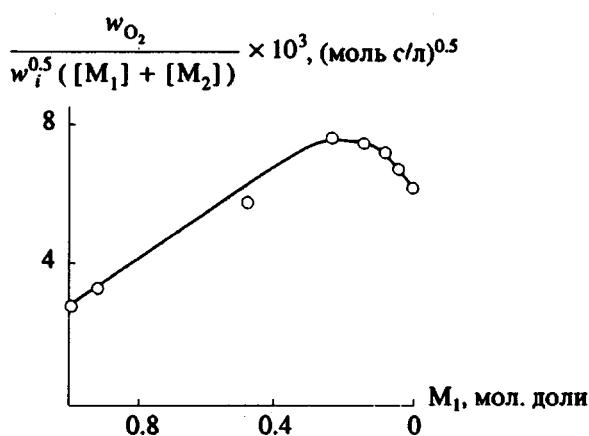
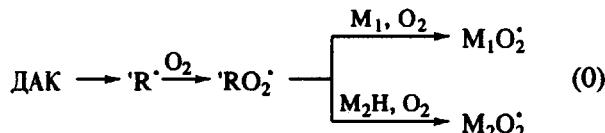
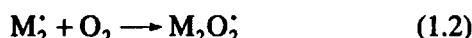
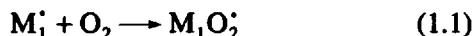


Рис. 1. Зависимость скорости окисления от состава смеси ВБЭ ( $M_1$ ) и ДАЭТ при 338 К.

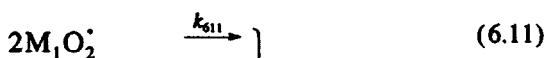
### Инициирование



### Рост цепи



Обрыв цепи с образованием нерадикальных продуктов



### Схема

Здесь  $\text{M}_1 = \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$  (ВБЭ);

$\text{M}_2\text{H} = \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2$  (ДАЭТ).

Скорость окисления можно определить по уравнению

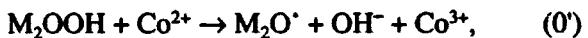
$$\begin{aligned} w_{\text{O}_2} &= w_i^{0.5} \times \\ &\times (r_1 [\text{M}_1]^2 + 2 [\text{M}_1] [\text{M}_2\text{H}] + r_2 [\text{M}_2\text{H}]^2) / \\ &/ \{ (a_1 r_1 [\text{M}_1])^2 + \varphi a_1 a_2 r_1 r_2 [\text{M}_1] [\text{M}_2\text{H}] + \\ &+ (a_2 r_2 [\text{M}_2\text{H}])^2 \}^{0.5}, \quad (\text{II}) \end{aligned}$$

где  $w_i$  – скорость инициирования;  $r_1 = k_{11}/k_{12}$ ,  $k_{11}$  – константа скорости пероксидного радикала ВБЭ с ВБЭ,  $k_{12}$  – константа скорости реакции радикала ВБЭ с ДАЭТ;  $r_2 = k_{22}/k_{21}$ ,  $k_{22}$  – константа скорости реакции радикала ДАЭТ с ДАЭТ,  $k_{21}$  – константа скорости реакции радикала ДАЭТ с ВБЭ;  $\varphi = k_{612}/(k_{611}k_{622})^{0.5}$ ;  $a_1 = k_{611}/k_{11}$ ;  $a_2 = k_{622}/k_{22}$ . На основе экспериментальных данных (точки на рис. 1) на ЭВМ были рассчитаны значения  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $\varphi$ . По ним построена теоретическая кривая скорость–состав (рис. 1), которая удовлетворительно согласуется с опытными данными. Значения констант сополимеризации составляют:  $r_1 = 0.686$ ,  $r_2 = 0.423$ ,  $\varphi = 0.352$ . Поскольку  $r_1$  и  $r_2 < 1$ , каждый из радикалов ( $\text{M}_1\text{O}_2^\cdot$  и  $\text{M}_2\text{O}_2^\cdot$ ) охотнее реагирует с “чужим” мономером и звеня  $\text{M}_1$ ,  $\text{M}_2$  чередуются в кинетической цепи. Сложнее обстоит дело с материальной цепью. Как видно из схемы (реакции (2.12) и (2.22)), взаимодействие с  $\text{M}_2\text{H}$  (ДАЭТ) ведет к обрыву материальной цепи. Таким образом, ДАЭТ выступает в процессе в роли не сомономера, а передатчика цепи. В составе продукта сополимеризации преобладает соединение  $\text{M}_2\text{OO}-\text{M}_1\text{OO}-[\text{M}_1-\text{OO}]_n\text{H}$ , где степень полимеризации  $n$  можно определить по соотношению скорости роста и обрыва материальной цепи

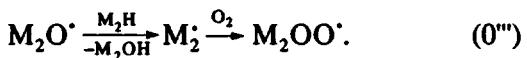
$$n = \frac{w_{2.11}}{w_{2.12}} = \frac{k_{11} [\text{M}_1\text{O}_2^\cdot] [\text{M}_1]}{k_{12} [\text{M}_1\text{O}_2^\cdot] [\text{M}_2\text{H}]} = r_1 \frac{[\text{M}_1]}{[\text{M}_2\text{H}]} \quad (\text{III})$$

Если  $[\text{M}_2\text{H}] > [\text{M}_1]$ , то  $n \rightarrow 0$  и основным продуктом сополимеризации является пероксид  $\text{M}_2\text{OO}-\text{M}_1-\text{OOH}$ . Это хорошо согласуется с литературными данными [3] о малой ( $n = 2 - 3$ ) длине материальных цепей при полимеризации аллильных соединений в пленках на воздухе.

Полученные результаты позволяют предложить схему окислительной полимеризации высококофункциональных аллиловых эфиров в пленке в течение индукционного периода (до появления в пленке трехмерного полимера). Основное отличие от схемы, приведенной выше, заключается в способе инициирования. В случае пленкообразования ГАПА роль инициатора выполняют собственные гидропероксиды ГАПА ( $\text{M}_2\text{OOH}$ )



Вероятно, аллоксильные радикалы  $\text{M}_2\text{O}^\cdot$  ввиду своей высокой реакционной способности быстро превращаются в пероксидные



Помимо реакций распада гидропероксидов с образованием свободных радикалов протекает

распад без образования радикалов, ведущий к получению продуктов окислительной деструкции:



Схема процесса пленкообразования ГАПА в индукционный период трехмерной полимеризации может быть получена путем замены реакции (0) на совокупность реакций (0'), (0''), (0''') и дополнения реакцией (8) схемы, приведенной выше. При этом обозначения схемы приобретают следующий смысл:  $[M_1]$  – содержание изомеризованных по реакции (I) (винильных) двойных связей,  $M_1 \equiv \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{OR}$ ;  $[M_2\text{H}]$  – содержание метиленовых групп в  $\alpha$ -положении к неизомеризованной двойной связи, равное содержанию неизомеризованных (аллильных) двойных связей,  $M_2\text{H} \equiv \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$ .

Для доказательства схемы определяли ненасыщенность пленок ГАПА в ходе пленкообразования. Броматометрически определяются как винильные, так и аллильные двойные связи, т.е. определение ненасыщенности пленок ГАПА дает картину изменения во времени суммы  $[M_1] + [M_2\text{H}]$ . Указанная зависимость приведена на рис. 2 (кривая 1) вместе со скоростью расходования двойных связей (кривая 2). Из схемы видно, что ненасыщенность уменьшается за счет реакций (2.11) и (2.21), в которых принимают участие лишь изомеризованные (винильные) двойные связи. Тем самым скорость расходования двойных связей  $w_{\text{дв}}$  равна скорости расходования  $M_1$  и составляет  $w_{\text{дв}} = w_{2.11} + w_{2.21}$ . С учетом уравнения (II) можно записать

$$w_{\text{дв}} = w_i^{0.5} \left( r_1 [M_1]^2 + [M_1] [M_2\text{H}] \right) / \left\{ a_1 r_1 [M_1]^2 + \varphi a_1 a_2 r_1 r_2 [M_1] [M_2\text{H}] + (a_2 r_2 [M_2\text{H}])^2 \right\}^{-0.5}. \quad (\text{IV})$$

Для упрощения полученного выражения разделим обе части на  $w_{O_2}$  (из уравнения (II))

$$\frac{w_{\text{дв}}}{w_{O_2}} = \frac{r_1 [M_1]^2 + [M_1] [M_2\text{H}]}{r_1 [M_1]^2 + 2 [M_1] [M_2\text{H}] + r_2 [M_2\text{H}]^2}. \quad (\text{V})$$

Для нахождения экспериментальных значений  $w_{\text{дв}}/w_{O_2}$  были привлечены данные [9] по глубинам и скоростям окисления при пленкообразовании ГАПА (рис. 3). Из рис. 3 видно, что процесс развивается автокатализически. Считается, что причина автокатализа – накопление гидропероксидов и в связи с реакциями (0') - (0'') – рост  $w_i$ . Можно предположить, что еще одна причина автокатализа – сочетание значений  $r_1$  и  $r_2 < 1$  со значением  $\varphi < 1$ . Это дает повышение  $w_{O_2}$  с ростом  $[M_1]$  (рис. 1, правая ветвь кривой). Экспериментальные значения  $w_{\text{дв}}/w_{O_2}$ , полученные из зависимостей 2 рис. 2 и 3, приведены на рис. 4

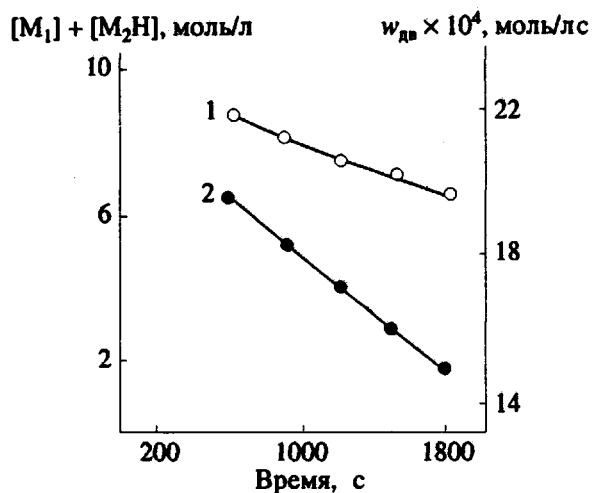


Рис. 2. Изменение ненасыщенности при пленкообразовании ГАПА: 1 – суммарная ненасыщенность, 2 – скорость изменения ненасыщенности  $w_{\text{дв}}$ .

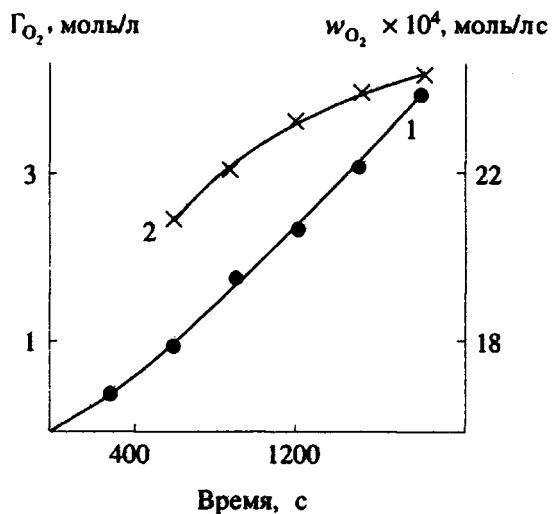


Рис. 3. Глубина (1) и скорость окисления (2) при пленкообразовании ГАПА.

(кривая 1). Видно, что  $w_{\text{дв}}/w_{O_2}$  монотонно падает в течение индукционного периода с 1.0 до значений, близких к 0.6.

Для получения расчетных значений  $w_{\text{дв}}/w_{O_2}$  по уравнению (V) необходима зависимость  $[M_1]$  от времени. Определение концентрации гидропероксида при пленкообразовании ГАПА не может дать этого показателя ввиду протекания реакций (0'), (0'') и (8). Естественной мерой  $[M_1]$  является глубина окисления  $\Gamma_{O_2}$ . В самом деле, на малых глубинах превращения единственный продукт окисления ГАПА – гидропероксид. С увеличением глубин окисления, особенно в присутствии солей металла переменной валентности (Co), про-

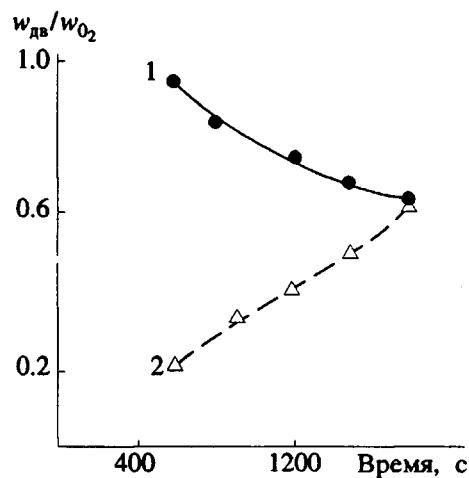
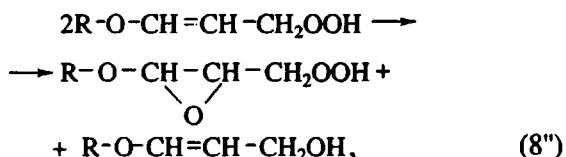
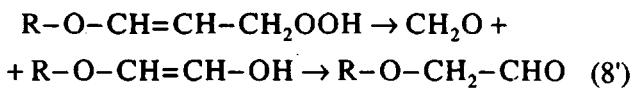


Рис. 4. Экспериментальные (1) и расчетные (2) значения  $w_{\text{дв}}/w_{O_2}$  при пленкообразовании ГАПА.

текают многочисленные реакции, затрагивающие в основном гидропероксидную группу. Возможно, что двойная связь при этом и сохраняется. С учетом данного допущения можно принять, что концентрация изомеризованных двойных связей ( $[M_1]$ ) равна глубине окисления  $[M_1] = \Gamma_{O_2}$ . Это позволяет рассчитать (по уравнению (V)) теоретическое соотношение  $w_{\text{дв}}/w_{O_2}$ , вытекающее из кинетической схемы окислительной полимеризации в пленке.  $[M_2H]$  при этом принимали как разность величин  $[M_1] + [M_2H]$  (рис. 2, кривая 1) и  $[M_1]$  (рис. 3, кривая 1),  $\Gamma_{O_2} = [M_1]$ . Результаты расчетов представлены на рис. 4 (кривая 2). Сравнение расчетных и экспериментальных (рис. 4, кривая 1) данных показывает, что в конце индукционного периода имеет место совпадение значений  $w_{\text{дв}}/w_{O_2}$ . Это свидетельствует о применимости предложенной схемы для описания процесса. Большое расхождение экспериментальных и расчетных величин в начальный момент указывает на то, что допущение о неучастии изомеризованных двойных связей в деструктивных процессах неправомерно. Можно представить целый ряд реакций типа:



которые ведут к понижению  $[M_1]$  и тем самым увеличивают значение  $w_{\text{дв}}$  и  $w_{\text{дв}}/w_{O_2}$ . Наиболее интересным моментом является уменьшение скорости подобных процессов с ростом  $[M_1]$ , хотя можно было бы ожидать обратного. В настоящей работе не ставили цели исследовать специфику деструктивных процессов. Более того, по сложности и объему работы это может явиться темой отдельного исследования. Следует лишь отметить, что высокая интенсивность деструкции именно в начальный период пленкообразования с последующим убыванием во времени хорошо согласуется с литературными данными, касающимися изменения массы пленок аллиловых эфиров [10].

Проведенные исследования в целом подтверждают возможность формирования цепей растворимых полимеров аллиловых эфиров путем окислительной сополимеризации продуктов окисления изомерного строения с неокисленным аллиловым эфиром.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Володина В.И., Тарасов А.И., Спасский С.С. // Успехи химии. 1970. Т. 39. № 2. С. 276.
2. Могилевич М.М., Сухов В.Д., Яблонский С.П., Краснобаева В.С. // Докл. АН ССР. 1977. Т. 232. № 6. С. 1355.
3. Могилевич М.М. Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования. Л.: Химия, 1977.
4. Салистый С.М., Краснобаева В.С., Сухов В.Д., Могилевич М.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22. № 9. С. 1100.
5. Краснобаева В.С. Дис. ... канд. техн. наук. Иваново: Ивановский хим.-технол. ин-т, 1975.
6. Цепалов В.Ф. // Завод. лаб. 1964. Т. 30. № 1. С. 111.
7. Салистый С.М., Могилевич М.М. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 1. С. 29.
8. Mayo F.R. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. No. 10. P. 2465.
9. Салистый С.М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1980.
10. Салистый С.М., Краснобаева В.С., Могилевич М.М. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1980. № 3. С. 6.

# Peculiarities of Oxidative Copolymerization During Film Formation of Allyl Ethers

S. M. Salisty and L. M. Mironovich

*Poltava Cooperative Institute, Ul. Kovalya 3, Poltava, 314601 Ukraine*

**Abstract** – Oxidative copolymerization is studied for the binary mixture of vinylbutyl ether–diallyl ether of trimethylolpropane. Kinetic characteristics of the process ( $r_1$ ,  $r_2$ ,  $\phi$ ) are determined. The values  $r_1$  and  $r_2$  are used for the analysis of processes occurring during the film formation of hexaallyl(bis-pentaerythrone)adipinate. An application of the kinetic scheme of cooxidation in the binary mixture to the initial period of the film formation of hexaallyl(bis-pentaerythrone)adipinate is shown. Comparing theoretical and experimental rates of the change in the film nonsaturation and oxidation during the film formation, the contribution of destructive processes to the film formation of hexaallyl(bis-pentaerythrone)adipinate is found to be decreased in the end of the induction period of the three-dimensional polymerization.