

УДК 541.64:542(943+952)

О ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ МОНОМЕРОВ В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ

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

Полтавский кооперативный институт
314601 Полтава, ул. Ковала, 3

Поступила в редакцию 23.11.92 г.

Изучена окислительная сополимеризация в бинарных смесях стирола, бутилметакрилата, диаллилового эфира триметилолпропана и дигидрофумарата. Предложена схема расчета функциональности мономеров в условиях окислительной сополимеризации в тройной смеси. Рассчитаны зависимости средней функциональности от состава тройной смеси мономеров. Даны практические рекомендации по составу ненасыщенных полиэфирных лаков.

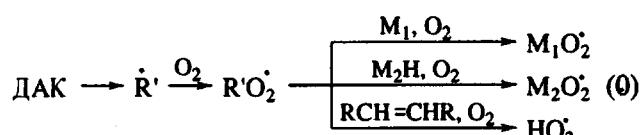
Свойства полимерного тела зачастую определяются характером образующегося полимера, его линейным или трехмерным строением. В простейших случаях (поликонденсация, сополимеризация) определение характера образующегося полимера несложно и основывается на расчете средней функциональности смеси мономеров. Для окислительной полимеризации смеси нескольких мономеров задача определения средней функциональности усложняется различием механизмов продолжения цепи для мономеров разных типов. Кроме строения мономеров и состава смеси на значение средней функциональности влияют и кинетические характеристики процесса. В настоящей работе применена методика расчета средней функциональности, исходя из кинетических параметров окислительной сополимеризации. Значения средней функциональности смеси мономеров (олигомеров) при окислительной полимеризации могут быть использованы для оптимизации состава мономер-олигомерных композиций. Для определения кинетических характеристик окислительной полимеризации в тройных системах было изучено соокисление в бинарных смесях мономеров: стирол-диаллиловый эфир триметилолпропана (ДАЭТ); стирол-дигидрофумарат (ДБФ); бутилметакрилат (БМА)-ДАЭТ; БМА-ДБФ; бутилакрилат (БА)-ДАЭТ; БА-ДБФ и ДАЭТ-ДБФ.

Исследование было проведено кинетическим методом по скорости поглощения кислорода w_{O_2} при 353 К на малых (до 0.1%) глубинах превращения, когда влиянием продуктов окисления на ход процесса можно пренебречь. Соокисление инициировали ДАК; w_{O_2} измеряли волюметрически [1]. Свойства и способы очистки мономеров соответствовали описанным [2]. Установлено, что во всех случаях $w_{O_2} \sim [ДАК]^{0.5}$. В интервале парци-

ального давления кислорода $p_{O_2} = 21 - 100$ кПа w_{O_2} не зависит от p_{O_2} . Это позволило описать процесс схемой совместного окисления [2, 3]. На основе экспериментальных зависимостей w_{O_2} от состава смесей были определены константы окислительной сополимеризации (табл. 1).

Поскольку при совместном окислении трех мономеров отсутствуют реакционные акты, в которых участвуют более двух частиц, процесс окислительной сополимеризации в тройной системе может быть описан с использованием кинетических характеристик сополимеризации в трех бинарных системах [4]. Схема процесса с учетом механизмов продолжения цепи отдельными мономерами [3, 5, 6] приобретает следующий вид.

Инициирование:

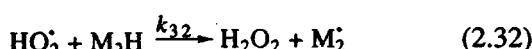
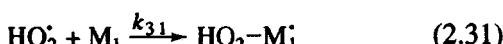
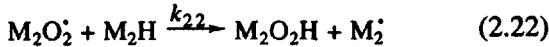
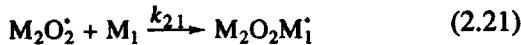
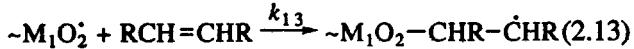
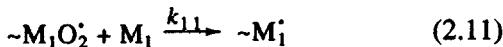
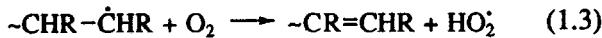
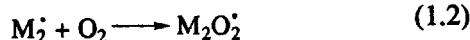


Рост цепи:



Таблица 1. Кинетические характеристики окислительной сополимеризации в бинарных системах при 353 К

Система	r_1	r_2	Φ
Стирол-ДАЭТ	5.60	0.43	8.60
Стирол-ДБФ	0.10	0.03	0.50
БМА-ДАЭТ	0.42	0.24	1.36
БМА-ДБФ	0.46	0.42	0.10
БА-ДАЭТ	0.07	0.26	3.53
БА-ДБФ	1.00	1.00	1.00
ДАЭТ-ДБФ	0.12	0.14	0.13



Обрыв цепи:

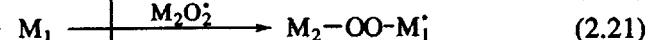
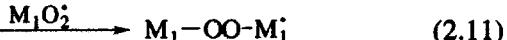


Здесь M_1 – БМА, стирол или БА; M_2H – ДАЭТ; $\text{RCH}=\text{CHR}$ – ДБФ ($\text{R} \equiv \text{транс-}\text{C}_4\text{H}_9-\text{OOC-}$).

Характер тройной системы винильный мономер–аллиловый эфир–фумарат был выбран с таким расчетом, чтобы она служила моделью практически важных систем типа ненасыщенных полизифиров, мало ингибируемых кислородом [7]. Такие мономер-олигомерные композиции состоят обычно из винилового олигомера (мономера), аллилового эфира и олигоэфирмалеината (фумарата). Очевидно, что M_1 служит моделью винильного олигомера, ДАЭТ – моделью аллилового, а ДБФ – олигоэфирмалеината (фумарата).

Рассмотрим определение средней функциональности смеси мономеров на примере модельной системы, чей процесс окислительной сополимеризации описывается приведенной схемой. Формально молекулярная функциональность мономера f с одной двойной связью независимо от природы мономера равна двум. Фактически функциональность оказывается меньше двух. Функциональность 2 означает, что при раскрытии π -связи образуются две связи молекулы мономера (С–ОО–С или С–С) с другими частицами.

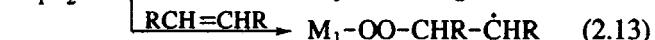
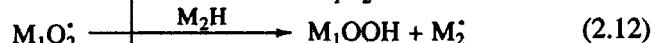
Рассмотрим конкретные реакции мономера M_1 и радикала $\text{M}_1\text{O}_2^\cdot$:



Очевидно, что при образовании радикала M_1^\cdot используется одна “половинка” π -связи, но связи С–ОО–С образуются не во всех реакциях. В реакциях (2.11) и (2.21) такие связи образуются, а в реакции (2.31) – нет. Можно считать, что коэффициент использования функциональности (т.е. фактически образуемое количество связей С–ОО–С) для реакций (2.11) и (2.21) равен единице, а для реакции (2.31) – нулю. Чтобы учесть различие в скорости протекания реакций, функциональность следует представить в виде отношения скоростей реакций

$$f(\text{M}_1) = (w_{2.11} + w_{2.21})/(w_{2.11} + w_{2.21} + w_{2.31}).$$

Очевидно, что $f(\text{M}_1) < 1$. Для радикала $\text{M}_1\text{O}_2^\cdot$, полученного из мономера M_1 :



Функциональность для реакций (2.11) и (2.13) равна единице, а для реакции (2.12) – нулю.

$$f(\text{M}_1\text{O}_2^\cdot) = (w_{2.11} + w_{2.13})/(w_{2.11} + w_{2.13} + w_{2.12})$$

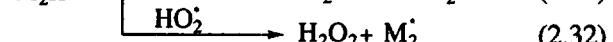
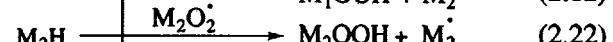
$$\text{и } f(\text{M}_1\text{O}_2^\cdot) < 1.$$

Общая функциональность компонента смеси является суммой функциональности мономера и радикала

$$f_1 = \frac{w_{2.11} + w_{2.21}}{w_{2.11} + w_{2.21} + w_{2.31}} + \frac{w_{2.11} + w_{2.13}}{w_{2.11} + w_{2.13} + w_{2.12}}$$

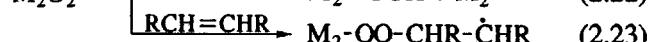
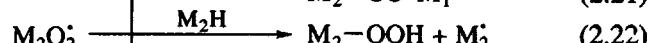
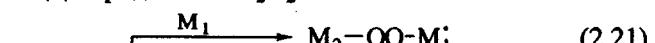
$$\text{и } f_1 < 2.$$

Еще меньше оказывается функциональность мономеров M_2H и $\text{RCH}=\text{CHR}$. Так, для M_2H



Связь С–ОО–С с мономером вообще не образуется и $f(\text{M}_2\text{H}) = 0$.

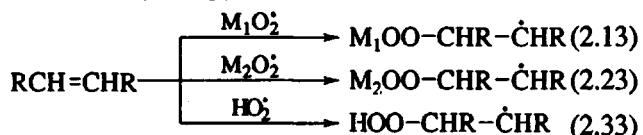
Для радикала $\text{M}_2\text{O}_2^\cdot$



Функциональность радикала $\text{M}_2\text{O}_2^\cdot$ в реакциях (2.21) и (2.23) равна единице, а по реакции (2.22) – нулю.

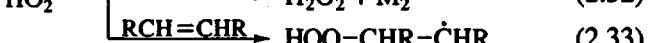
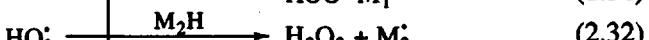
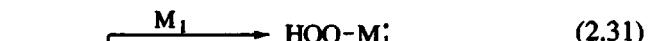
$f(M_2O_2) = (w_{2.21} + w_{2.23})/(w_{2.21} + w_{2.23} + w_{2.22})$,
так как $f(M_2H) = 0$, то $f_2 = f(M_2O_2)$ и $f_2 < 1$.

Для дибутилфумарата



и $f(RCH=CHR) = (w_{2.13} + w_{2.23})/(w_{2.13} + w_{2.23} + w_{2.33})$.

Очевидно, что радикал HO_2 , образующийся из ДБФ (по реакции (1.3)), не способен давать материальные цепи



и $f(HO_2) = 0$. Тогда $f_3 = f(RCH=CHR)$ и $f_3 < 1$.

При лимитирующих стадиях (2.11) - (2.33) выражения для f_1 , f_2 и f_3 можно получить преобразованием уравнения из работы [8]. Окончательно

$$f_1 = \frac{[M_1]^2 A_1 + \frac{[M_1] [M_2]}{r_{21}} A_2}{[M_1]^2 A_1 + \frac{[M_1] [M_2]}{r_{21}} A_2 + \frac{[M_1] [M_3]}{r_{31}} A_3} + \frac{[M_1]^2 + \frac{[M_1] [M_3]}{r_{13}}}{[M_1]^2 + \frac{[M_1] [M_3]}{r_{13}} + \frac{[M_1] [M_2]}{r_{12}}} \quad (1)$$

$$f_2 = \frac{\frac{[M_1] [M_2]}{r_{21}} + \frac{[M_2] [M_3]}{r_{23}}}{[M_2]^2 + \frac{[M_1] [M_2]}{r_{21}} + \frac{[M_2] [M_3]}{r_{23}}} \quad (2)$$

$$f_3 = \frac{\frac{[M_1] [M_3]}{r_{13}} A_1 + \frac{[M_2] [M_3]}{r_{23}} A_2}{[M_3]^2 A_3 + \frac{[M_1] [M_3]}{r_{13}} A_1 + \frac{[M_2] [M_3]}{r_{23}} A_2} \quad (3)$$

Здесь M_1 - стирол БМА, БА; M_2 - ДАЭТ; M_3 - ДБФ;

Таблица 2. Константы сополимеризации в тройных системах при 353 К

Система	r_{12}	r_{13}	r_{21}	r_{23}	r_{31}	r_{32}
Стирол-ДАЭТ-ДБФ	5.60	0.10	0.43	0.12	0.03	0.14
БМА-ДАЭТ-ДБФ	0.42	0.46	0.24	0.12	0.42	0.14
БА-ДАЭТ-ДБФ	0.07	1.00	0.26	0.12	1.00	0.14

$$A_1 = \frac{[M_2] + [M_3]}{\frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}}}; \quad A_2 = \frac{[M_1] + [M_3]}{\frac{[M_1]}{r_{21}} + \frac{[M_3]}{r_{23}}};$$

$$A_3 = \frac{[M_1] + [M_2]}{\frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}}}.$$

Константы сополимеризации в тройной системе r_{ij} несложно определить [4] исходя из константы для бинарных систем. Найденные значения r_{ij} приведены в табл. 2.

Целесообразно использовать среднее значение молекулярной функциональности \bar{f}

$$\bar{f} = \sum f_i x_i, \quad (4)$$

где x_i - молярная доля i -го компонента, f_i - его функциональность. Расчетные зависимости \bar{f} от состава приведены на рис. 1.

Общим для всех рассматриваемых систем является рост \bar{f} с увеличением $[M_1]$. На всей площади концентрационного треугольника $\bar{f} < 2$. Функциональность 2 достигается лишь в вершине M_1 треугольника. Зависимости для разных систем в целом существенно отличаются. Так, для системы стирол-ДАЭТ-ДБФ (рис. 1а) при $[стирол] \geq 0.4$ изолинии \bar{f} дают острый угол со стороной треугольника стирол-ДАЭТ. Это означает, что при фиксированной концентрации стирола \bar{f} уменьшается с ростом [ДБФ]. При постоянной концентрации стирола функциональность бинарной системы стирол-ДАЭТ всегда выше, чем любой тройной. Иными словами, в системе стирол-ДАЭТ-ДБФ последний является "лишним" компонентом, ухудшающим полимеризационную способность композиций (только в присутствии O_2). В области реальных составов полиэфирных лаков ($[M_1]/[M_3] = 2 - 4$, $[M_2]/[M_3] = 0.5$ [7]) значения \bar{f} в этой системе невелики: $1.05 < \bar{f} < 1.15$.

С точностью дооборот ситуация повторяется в системе БА-ДАЭТ-ДБФ (рис. 1в). Изолинии \bar{f} при $[БА] \geq 0.6$ проходят под острым углом к стороне треугольника БА-ДБФ. Это значит, что при постоянной концентрации БА наибольшее значение \bar{f} будет находиться в бинарной системе БА-ДБФ. Иными словами, добавка ДАЭТ в эту систему уменьшает функциональность, т.е. в системе БА-ДАЭТ-ДБФ "лишним" компонентом оказывается уже аллиловый эфир. Функциональность в области реальных составов у этой системы самая низкая: $0.95 < \bar{f} < 1.15$.

Для системы БМА-ДАЭТ-ДБФ (рис. 1б) характерно, что при $[БМА] \geq 0.6$, изолинии \bar{f} проходят практически параллельно стороне ДАЭТ-ДБФ концентрационного треугольника.

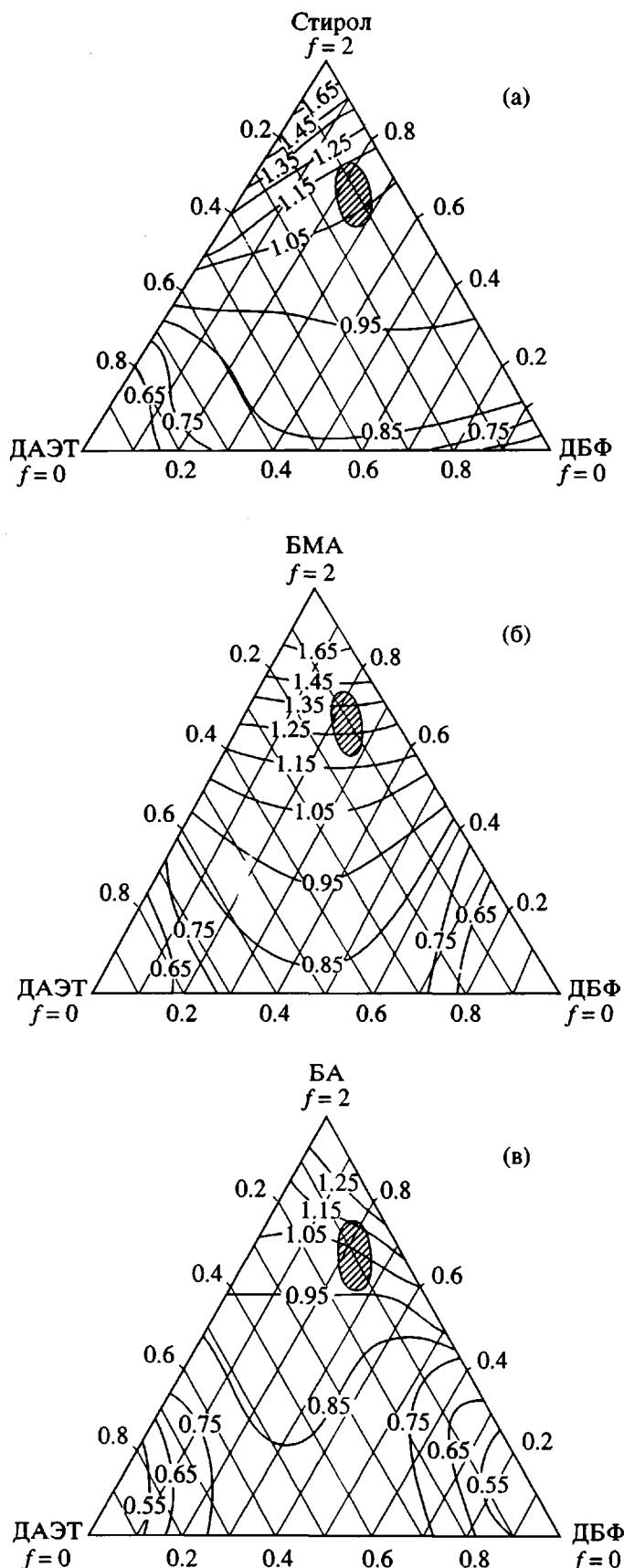


Рис. 1. Зависимость средней функциональности от состава систем стирол-ДАЭТ-ДБФ (а), БМА-ДАЭТ-ДБФ (б), БА-ДАЭТ-ДБФ (в).

Это показывает примерное равенство вкладов f_2 и f_3 в значение \bar{f} . Значения функциональности в области реальных составов у данной системы самое высокое: $1.15 < \bar{f} < 1.45$.

Следовательно, значение функциональности в области реальных составов существенно зависит от природы M_1 (винильного компонента). Функциональность падает в ряду БМА > стирол > БА. Низкие значения \bar{f} обусловлены мономерным характером модельных соединений. При переходе к реальным системам функциональность увеличивается пропорционально числу двойных связей в реальных компонентах. От значения \bar{f} в большой степени зависит кислородное ингибиование при отверждении ненасыщенных полиэфиров, ведь схема моделирует условия процесса в самом верхнем слое пленки, где обеспечен свободный доступ кислорода (и где наиболее ярко проявляется кислородное ингибиование). Следовательно, чем выше \bar{f} реальной системы, тем меньше вероятность кислородного ингибиования отверждения.

По итогам проведенного исследования можно сформулировать ряд рекомендаций. Например, нежелательно введение аллиловых эфиров в реальные системы на основе эфиров акриловой кислоты и олигоэфирмалеинатов. В таких системах аллиловые эфиры будут не уменьшать, а увеличивать кислородное ингибиование. Введение аллиловых эфиров в стиролсодержащие лаки полезно, но требует уменьшения содержания олигоэфирмалеината ("высокостирольные" лаки). Наилучший эффект достигается от введения аллиловых эфиров в системы, содержащие метакрилаты. Благоприятное влияние будет возрастать с увеличением функциональности (например, при замене ТГМ-3 на тетраметилакрилат(бис-триметилолпропан)адипинат).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цепалов В.Ф. // Завод. лаб. 1964. Т. 30. № 1. С. 111.
2. Мачтин В.А. Дис. ... канд. хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1984.
3. Салистый С.М., Могилевич М.М. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 3. С. 222.
4. Салистый С.М. // Укр. хим. журн. 1990. Т. 56. № 5. С. 528.
5. Салистый С.М., Могилевич М.М. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 1. С. 29.
6. Салистый С.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 8. С. 1606.
7. Омельченко С.И. Сложные полиэфиры и полимеры на их основе. Киев: Наукова думка, 1976.
8. Салистый С.М., Соколов А.В. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. С. 477.

The Functionality of Monomers in Oxidative Polymerization of Ternary Systems

S. M. Salisty and L. M. Mironovich

Poltava Cooperative Institute, Ul. Kovalya 3, Poltava, 314601 Russia

Abstract – Oxidative polymerization in binary mixtures of styrene, butyl methacrylate, diallyl ester of trimethylolpropane, and dibutylfumarate was studied. An algorithm for calculations of monomer functionality under conditions of oxidative polymerization in a ternary mixture is proposed. The dependences of the mean functionality on the composition of the monomer ternary mixture are calculated. Practical suggestions on the compositions of unsaturated polyester lacquers are also presented.