

УДК 541.64.542.943

## О ТРЕХМЕРНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ

© 1994 г. С. М. Салистый, Л. М. Миронович

Полтавский кооперативный институт

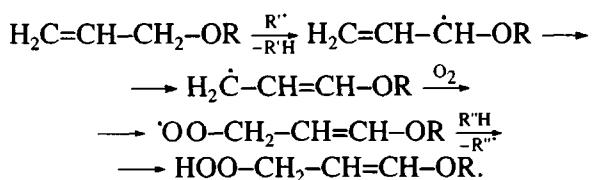
314601 Полтава, ул. Коваля, 3

Поступила в редакцию 20.01.94 г.

Изучена полимеризация полифункциональных аллиловых эфиров на воздухе. Закономерности процесса интерпретированы с привлечением представлений об изомеризации аллиловых эфиров при взаимодействии с кислородом. Предложен и экспериментально обоснован механизм пленкообразования аллиловых эфиров в условиях свободного доступа кислорода, заключающийся в трехмерной окислительной полимеризации продуктов окисления изомерного строения. Установлены причины ускорения полимеризации при переходе процесса пленкообразования в диффузионную область по кислороду.

Простые аллиловые эфиры (АЭ) способны полимеризоваться в пленках на воздухе с образованием трехмерного полимера [1]. Принято считать [2], что пленкообразование АЭ должно осуществляться в два этапа: вначале, с участием кислорода образуются растворимые полимеры, которые затем отверждаются в бескислородных условиях с образованием полимера пространственного строения. Бескислородный режим в пленке создается ввиду уменьшения скорости диффузии в нее  $O_2$  с ростом вязкости АЭ на первом этапе пленкообразования. Недостатком такого метода является полимеризация в верхнем слое пленки, соприкасающимся с воздухом, где вряд ли возможно создание бескислородного (или диффузионного по  $O_2$ ) режима.

Приемлемой альтернативой изложенному выше приему может быть трехмерная сополимеризация АЭ и  $O_2$  с образованием полипероксида пространственного строения. Подобная сополимеризация с  $O_2$  характерна не для аллильных, а для виниловых мономеров, имеющих двойную связь, активированную сопряжением. Известно [3], что при окислении АЭ происходит изомеризация аллильного радикала с образованием гидропероксида замещенного винилового эфира (ВЭ)



Двойная углерод-углеродная связь в ВЭ активирована сопряжением с неподеленными электронными парами эфирного кислорода ( $\pi-p$ -сопряжение). Поэтому способность ВЭ к полимеризации значительно выше, чем у исходного АЭ. Поскольку ВЭ образуется в ходе окисления АЭ,

кислород играет активирующую роль при пленкообразовании. Нами была предпринята попытка анализа подобной схемы пленкообразования с привлечением данных о соокислении модельных соединений для определения возможности ее реализации при полимеризации АЭ на воздухе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

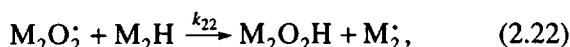
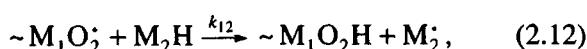
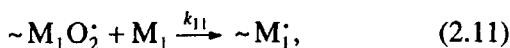
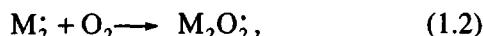
Полимеризацию полифункциональных аллиловых эфиров додекааллил(тетра-пентаэритритадипинат)пентаэритрита (ДАПА), гексааллил(бис-пентаэритрит)адипината (ГАПА) изучали по выходу трехмерного полимера в пленках толщиной 35 мкм при 338 К на воздухе. Синтез, свойства и методы очистки АЭ были те же, что и в работе [4]. Полимеризацию инициировали окислительно-восстановительной инициирующей системой, состоящей из гидропероксида циклогексанона (0.55%) и нафтената кобальта (0.1% в пересчете на металл). Пленки заданной толщины наносили на стеклянные подложки путем налива толуольных растворов. Содержание трехмерного полимера определяли гравиметрически после экстракции ацетоном.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости содержания трехмерного полимера в пленке  $\Gamma_{tp}$  от продолжительности полимеризации приведены на рис. 1. В начальный (индукционный) период трехмерный полимер в пленке отсутствует. Скорость и предельная глубина трехмерной полимеризации зависят от строения АЭ. Путем изучения послойных срезов пленок было найдено, что трехмерная полимеризация начинается в слое, прилегающем к подложке и фронт полимеризации движется от подложки к поверхности, достигая ее при глубине полимери-

зации ~30%. Это согласуется с литературными данными для АЭ сходного строения [5]. Очевидно, что перечисленные особенности полимеризации АЭ должны найти объяснение в предлагаемой схеме процесса пленкообразования.

Окислительная полимеризация АЭ в течение индукционного периода может быть моделирована соокислением в блоке винилбутилового эфира (модель ВЭ) и диаллилового эфира trimетилолпропана (модель АЭ) [6]. Стадии роста цепи в модельной системе:



где  $M_1$  – ВЭ,  $M_2 H$  – АЭ.

Поскольку изомеризация АЭ в ВЭ происходит уже на стадии образования алкильного радикала [1], при переходе к большим глубинам окисления схему можно упростить путем исключения реакции (1.2), (2.21) и (2.22). Следовательно, в процессе участвует лишь один радикал  $M_1 O_2 \cdot$  и два мономера – ВЭ и АЭ. По реакции (2.11) схемы происходит рост материальной (полипероксидной) цепи, а по реакции (2.12) – обрыв материальной (передача кинетической) цепи. Эффективная функциональность двойной связи – это отношение скоростей реакций, ведущих к образованию материальной цепи, к сумме скоростей в всех реакциях, в которых участвует данная частица (радикал или мономер) [7]. Функциональность  $f(M_1 O_2 \cdot)$ :

$$f(M_1 O_2 \cdot) = \frac{w_{2.11}}{w_{2.11} + w_{2.12}} =$$

$$\frac{k_{11} [M_1 O_2 \cdot] [M_1]}{k_{11} [M_1 O_2 \cdot] [M_1] + k_{12} [M_1 O_2 \cdot] [M_2 H]} = \\ = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2 H] / r_{12}},$$

где величина  $r_{12} = k_{11}/k_{12}$  взята из работы [6]. Мономер  $M_1$  участвует лишь в одной реакции – 2.11, поэтому  $f(M_1) = w_{2.11}/w_{2.11} = 1$ . Мономер  $M_2 H$  также участвует в одной реакции, в которой материальная цепь не образуется (реакция (2.12)); следовательно  $f(M_2 H) = 0/w_{2.12} = 0$ .

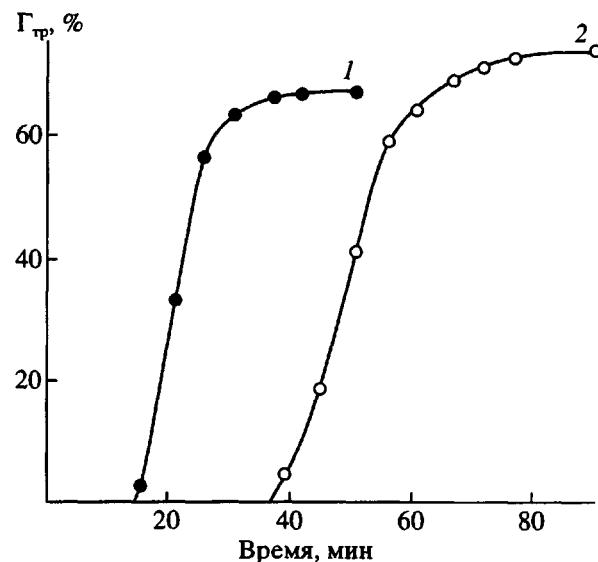


Рис. 1. Зависимость выхода трехмерного полимера от продолжительности полимеризации ДАПА (1) и ГАПА (2) в пленках толщиной 35 мкм при 338 К.

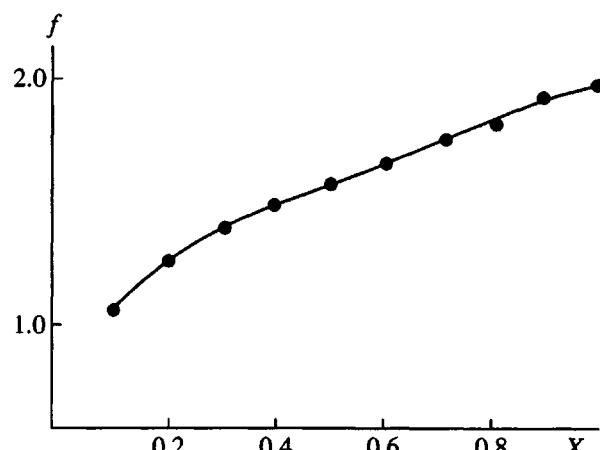


Рис. 2. Зависимость эффективной функциональности от состава модельной системы при 338 К.

Суммарная функциональность смеси:

$$f = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2 H] / r_{12}} + 1.$$

Зависимость функциональности смеси от состава приведена на рис. 2. С увеличением содержания  $M_1$  функциональность возрастает от 1 до 2. По абсциссе рис. 2 отложена молярная доля  $M_1$  в смеси  $X$ , которую определяют как  $X = [M_1]/([M_1] + [M_2 H])$ . Для системы, содержащей лишь АЭ, который в процессе окисления изомеризуется в ВЭ,  $X$  приобретает физический смысл степени изомеризации аллильных двойных связей в винильные.

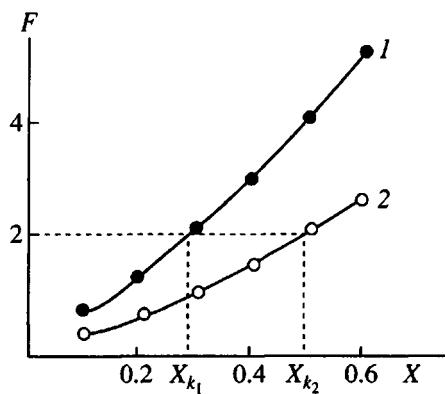


Рис. 3. Зависимость молекулярной функциональности ДАПА (1) и ГАПА (2) от степени изомеризации АЭ при 338 К.

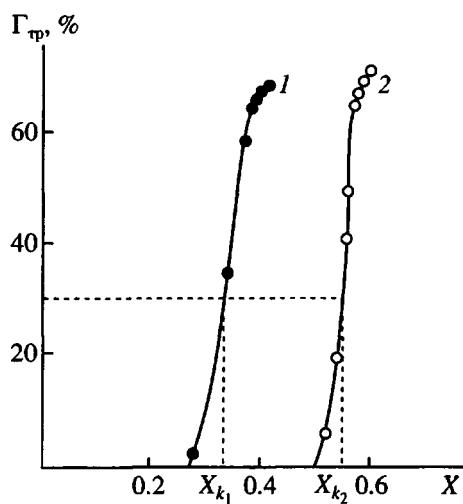


Рис. 4. Зависимость выхода трехмерного полимера в пленках ДАПА (1) и ГАПА (2) от степени изомеризации АЭ при 338 К.

Исходя из эффективной функциональности двойной связи, можно определить молекулярную функциональность АЭ  $F$  по формуле, аналогичной приведенной в работе [7]. Учет влияния окислительной деструкции производили в соответствии с данными работы [6] по коэффициенту использования двойных связей  $k_{исп}$ , равному отношению теоретической скорости расходования двойных связей к экспериментальной величине. В течение индукционного периода трехмерной полимеризации  $k_{исп}$  изменялся [6] от 0 до 1. Для расчетов было принято среднее значение  $k_{исп} = 0.5$ . Молекулярная функциональность АЭ при пленкообразовании  $F = fXnk_{исп}$ , где  $n$  – количество двойных связей в молекуле АЭ,  $X$  – степень изомеризации.

Зависимости  $F$  для ДАПА и ГАПА от степени изомеризации АЭ приведены на рис. 3. Очевидно, когда  $F > 2$ , в пленке образуется трехмерный по-

лимер. Следовательно, зависимости рис. 3 позволяют определить степень изомеризации  $X_k$ , необходимую для протекания трехмерной полимеризации в самом верхнем слое пленки, куда осуществляется свободный доступ  $O_2$  (условие адекватности модельной системы). Величина  $X_k$  составляет 0.28 и 0.48 для ДАПА и ГАПА соответственно.

Для сравнения экспериментальных (рис. 1) и расчетных (рис. 3) данных необходимо представить экспериментальные данные в координатах  $X - \Gamma_{tp}$ . По аналогии с работой [6], сделаем допущение  $[M_1] = \Gamma_{O_2}$ , где  $\Gamma_{O_2}$  – глубина окисления при пленкообразовании, моль  $O_2$ /л. Тогда  $X = \Gamma_{O_2}/(\Gamma_{O_2} + [M_2H])$ . В связи со сложностью определения текущих значений  $[M_2H]$ , примем  $\Gamma_{O_2} + [M_2H] = [M_1] + [M_2H] = [M_2H]_n$ , где  $[M_2H]_n$  – концентрация двойных связей в исходном АЭ, так как  $M_1$  образуется только из  $M_2H$ . Следовательно,

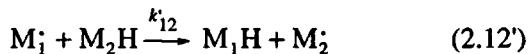
$$X = \Gamma_{O_2}/[M_2H]_n.$$

Зависимости  $\Gamma_{O_2}$  от времени для исследуемых АЭ приведены в работе [8]. С их использованием были преобразованы зависимости рис. 1. Приведенные на рис. 4 данные позволяют говорить об удовлетворительном совпадении расчетов (рис. 3) и эксперимента (рис. 4). Близкие величины  $X_k$  являются свидетельством корректности предложенного механизма пленкообразования АЭ. Некоторое несовпадение расчетных и экспериментальных величин  $X_k$ , по-видимому, обусловлено неточностью в оценке вклада деструкции ( $k_{исп}$ ).

Следует отметить, что в настоящей работе речь идет не об опровержении, а лишь о существенном уточнении имеющихся представлений [2] о пленкообразовании АЭ. Так, например, начало полимеризации в слое у подложки принято объяснять [5] ускорением полимеризации при переходе в бескислородный режим. При отсутствии кислорода радикалом-носителем цепи выступает уже не пероксидный ( $M_1O_2^{\cdot}$ ) радикал, а алкильный ( $M_1^{\cdot}$ ), более реакционноспособный по отношению к двойной связи. Нетрудно видеть, что такое объяснение неполно. Если до момента перехода в бескислородный режим  $X < X_k$  ( $F < 2$ ), то полимеризация (независимо от ее любой скорости) не дает трехмерного полимера, а это противоречит экспериментальным данным. Если же к моменту перехода в бескислородный режим  $X > X_k$  ( $F > 2$ ), то непонятно, почему трехмерная полимеризация не начинается раньше и сразу по всей толщине пленки. Очевидно, что  $X$  в нижнем слое пленки по крайней мере не выше, чем в среднем по массе пленки.

Напрашивается объяснение, базирующееся на послойной дифференциации процесса деструкции – у подложки величина  $k_{\text{исп}}$  может быть выше. Однако это недостаточно для объяснения наблюдаемых эффектов. Известно [8], что основная часть кислорода поглощается пленкой в кинетическом режиме, а к моменту перехода в диффузионный режим по  $O_2$   $k_{\text{исп}} \sim 1.0$  [6].

При переходе в бескислородный режим изменяется величина эффективной функциональности двойной связи  $f$ . При замене  $M_1O_2$  на  $M_1$  должна измениться  $r_{12}$ . Данные, приведенные в работе [9], позволяют определить направление изменения  $r_{12}$ . Оказывается, что АЭ (в отсутствие  $O_2$ ) не ингибитирует полимеризацию метилметакрилата. Т.е. реакция



протекает с очень низкой скоростью, так как алкилаллильные радикалы  $M_2'$  не способны к регенерации цепи (в отсутствие  $O_2$ ) [1]. Следовательно, если  $w'_{2.12}$  и  $k'_{12} \rightarrow 0$ , то  $r_{12}$  возрастает ( $r_{12} = k_{11}/k_{12}$ ) до величины 10 - 100 и выше. В бескислородном режиме  $f \rightarrow 2$ , что приводит к увеличению  $F$  до величин больше двух, и полимеризация становится трехмерной. В присутствии  $O_2$  ве-

личины  $f < 2$  и  $F \leq 2$ , пока не будет достигнута  $X_k$ . Ясно, что  $X_k$  достигается лишь в самом верхнем слое пленки, а в более близких к подложке слоях пленки  $X < X_k$  и полимеризация частично протекает в бескислородном режиме.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Володина В.И., Тарасов А.И., Спасский С.С. // Успехи химии. 1970. Т. 39. № 2. С. 276.
2. Могилевич М.М. Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования. Л.: Химия, 1977.
3. Могилевич М.М., Сухов В.Д., Яблонский О.П., Краснобаева В.С. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 6. С. 1355.
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. Салистый С.М., Миронович Л.М. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 8. С. 1241.
7. Салистый С.М., Миронович Л.М. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 8. С. 1246.
8. Салистый С.М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1980.
9. Салистый С.М., Миронович Л.М. // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65. № 2. С. 406.

## Three-Dimensional Oxidative Polymerization of Allyl Ethers

S. M. Salisty and L. M. Mironovich

Poltava Cooperative Institute, ul. Kovalya 3, Poltava, 314601 Ukraine

**Abstract** – The laws of polymerization of polyfunctional allyl ethers in air have been studied and interpreted on the basis of concepts related to the isomerization of allyl ethers during their interaction with oxygen. A new mechanism of film formation from allyl ethers under conditions of free oxygen access is proposed and experimentally substantiated. The mechanism consists in a three-dimensional oxidative polymerization of the oxidation products having isomeric structures. The reasons are established that account for the accelerated polymerization observed when the film formation is controlled by oxygen diffusion.