

КИНЕТИКА КОМПЛЕКСНО-РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРИАЛЛИЛЦИАНУРАТА

В. А. ДАНИЕЛЯН, Г. С. ОГАНЕСЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 VII 1979

Установлено, что радикальная полимеризация триаллилцианурата, закомплексованного с хлористым цинком, протекает с большей скоростью, чем полимеризация в отсутствие комплексообразующей соли. При этом в обоих случаях порядки реакции по мономеру и инициатору близки к единице. Этот факт объясняется преобладанием липейного обрыва макрорадикалов, замурованных в заготовке трехмерной макромолекулярной сетки. Установлено также, что увеличение вязкости среды приводит к уменьшению эффективности иницирования и заметному пост-эффекту вследствие затруднения взаимной диффузии реагирующих частиц.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылок 6.

Ранее нами [1] было показано, что радикальная полимеризация закомплексованного с хлористым цинком (КО) триаллилцианурата (ТАЦ) при иницировании процесса перекисью бензоила (ПБ) протекает с заметным увеличением скорости полимеризации, симбатно увеличению концентрации КО. При этом, как и при обычной, проведенной в отсутствие КО радикальной полимеризации ТАЦ [2], получают трехмерно-сшитые, неплавкие и нерастворимые стеклообразные продукты.

В настоящей работе ставилась цель—исследовать формальную кинетику радикальной полимеризации трехфункционального мономера ТАЦ в присутствии и в отсутствие комплексообразователя и оценить константы скоростей элементарных актов процесса. В литературе известна только работа [3], в которой при исследовании кинетики незакомплексованного ТАЦ наблюдались меняющиеся в зависимости от концентрации мономера (M) и инициатора (J) и проходящие через экстремальные значения порядки реакции полимеризации по M и J .

Известно, что для радикальной полимеризации аллильных мономеров в отсутствие КО характерны нулевой порядок по концентрации M и первый порядок по концентрации J [4]. При комплексно-радикальной полимеризации аллилового опирта в присутствии хлористого цинка превращение деградатовой передачи цепи на мономер в эффективную приводит к появлению первого порядка по M , наряду с первым по-

рядком по J [5]. Однако оказалось, что даже в отсутствие КО полимеризация ТАЦ протекает с близкими к единице порядками по M и J [3].

В свете вышеприведенных фактов интересно было исследовать кинетику полимеризации ТАЦ в присутствии КО при разных отношениях $[КО]/[ТАЦ]$, а также для сравнения в отсутствие КО.

Для определения порядка реакции по мономеру (α) и по инициатору—ПБ (β), в общем уравнении $V_{пол} = K_{эфф} [M]^\alpha [J]^\beta$ процесс изучался в бензоле, dilatометрическим методом, при небольших глубинах полимеризации. Скорости полимеризации и значения α и β приведены в табл. 1.

Таблица 1

Скорости полимеризации ТАЦ (M) в отсутствие и в присутствии КО и значения α и β (бензол, 70°)

$[J] = 8,78 \cdot 10^{-2}$ моль/л									
$[M]$, моль/л	Отношение $[КО]/[M]$, моль/моль								
	0		1/10		1/7		1/5		
	$V_{пол} \cdot 10^3$, моль/л·сек	α							
4,00	5,33		6,20		6,68		7,39		
3,58	4,72		5,40		5,90		6,66		
3,12	4,20	0,94	4,39	1,1	4,60	1,03	6,00	0,98	
2,20	3,29		3,38		3,68		4,13		
1,79	2,55		2,48		3,10		3,55		

$[M] = 3,58$ моль/л									
$[J] \cdot 10^3$, моль/л	Отношение $[КО]/[M]$, моль/моль								
	0		1/10		1/7		1/5		
	$V_{пол} \cdot 10^3$, моль/л·сек	β							
11,40	—		5,89		6,87		7,70		
8,78	4,72		5,40		5,85		6,66		
7,70	4,15	0,818	4,74	0,70	5,14	1,0	6,00	0,78	
6,60	3,78		4,50		4,65		5,40		
4,40	2,80		3,29		4,18		4,00		

Вычисленные из зависимости $\ln V_{пол} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 1) эффективные энергии активации $E_{эфф}$ и предэкспоненциальные множители A_0 для полимеризации в отсутствие и в присутствии КО при отношении $[КО]/[M] = 1/5$ составляли соответственно: 15,1 ккал/моль, $1,58 \cdot 10^5$ л/моль·сек и 12,0 ккал/моль, $2,51 \cdot 10^3$ л/моль·сек (условия определения: $[M] = 4,0$ моль/л, $[J] = 8,78 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

Так как были получены значения τ , значительно отличающиеся от 0,5, применение метода вращающегося сектора для определения отношения констант скоростей роста (K_p) и обрыва (K_0) K_p/K_0 исключалось. Более того, неизвестен был вид функции $K_{эф}$ от констант скоростей элементарных актов, определяемый из адекватного кинетического анализа процесса (см. обсуждение результатов), совместным решением которого со значением K_p/K_0 можно было определить в отдельности K_p и K_0 . Не зависящим от механизма обрыва цепей методом ингибирования полимеризации стабильным радикалом 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидил-1-оксидом (Jnh) нами были определены скорости и константы скоростей иницирования ($K_{ин}$) при 70° в бензоле при $[M] = 3,12$, $[J] = 8,78 \cdot 10^{-2}$, $[Jnh] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л как в отсутствие, так и в присутствии КО при разных отношениях $[КО]/[M]$. Скорости иницирования определялись из уравнения $V_{ин} = [Jnh]/\tau_{инд}$, где $\tau_{инд}$ — индукционный период ингибированной полимеризации.

Поскольку $V_{ин} = fV_{раз}$ (f — эффективность иницирования, $V_{раз}$ — скорость разложения инициатора), если принять $f = 1$ для полимеризации в отсутствие КО, сравнение значений $K_{ин}$ при разных $[КО]/[M]$ может информировать о возможном влиянии КО на скорость иницирования полимеризации ТАЦ. Кривые ингибированной полимеризации и рассчитанные по этим данным параметры реакции иницирования приведены соответственно на рис. 2 и в табл. 2.

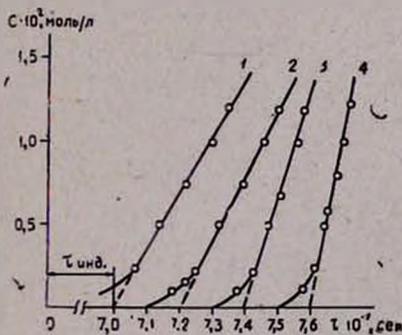


Рис. 2. Кинетические кривые ингибированной стабильным радикалом 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидил-1-оксидом полимеризации ТАЦ в отсутствие (1) и в присутствии КО, при мольных отношениях $[КО]/[M]$: 1/10 (2), 1/7 (3), 1/5 (4).

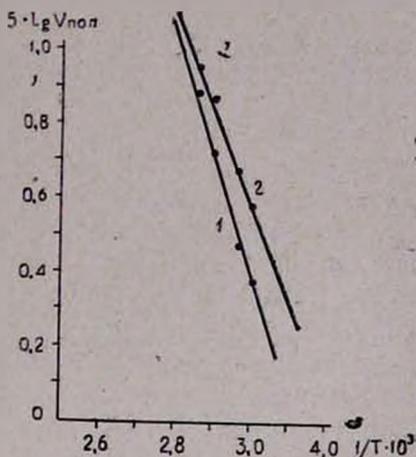


Рис. 1. Температурная зависимость скорости полимеризации ТАЦ в отсутствие и в присутствии КО (2) при мольном отношении $[КО]/[M] = 1/5$.

Таблица 2
Значения индукционных периодов ($\tau_{инд}$), скорости ($V_{ин}$) и константы скорости ($K_{ин}$) иницирования при разных отношениях $[КО]/[M]$

$[КО]/[M]$, моль/моль	$\tau_{инд}$, сек	$V_{ин} \cdot 10^6$, моль/л · сек	$K_{ин} \cdot 10^3$, сек ⁻¹
0	700	7,14	8,15
1/10	720	6,96	7,90
1/7	740	6,78	7,70
1/5	760	6,60	7,50

Обсуждение результатов

Из приведенных кинетических данных видно, что координированный с КО мономер во всех случаях полимеризуется с большей скоростью, чем в отсутствие КО. При этом не только в отсутствие КО (в согласии с [3]), но также при всех отношениях $[КО]/[М]$ характер зависимости скорости полимеризации от $[М]$ и $[J]$ не меняется. Показатель степени скорости полимеризации по $[J]$ значительно выше 0,5, проходя через экстремальную точку 1,0, а показатель степени по $[М]$ очень близок к единице. Кроме того, $V_{ин}$ уменьшается симбатно увеличению отношения $[КО]/[М]$, что объясняется усилением «эффекта клетки» в растворах с возрастающей вязкостью вследствие увеличения концентрации хлористого цинка, координирующего мономерные молекулы. При этом эффективность иницирования дополнительно уменьшается на 7,5%. Несмотря на это, скорость полимеризации не уменьшается, а наоборот, увеличивается. Кроме того, надо отметить, что возможной в нашем случае дополнительной причиной уменьшения скорости иницирования может быть появление некоторой доли гетеролитического распада ПБ в присутствии КО [6]. Далее присутствие КО в системе уменьшает $E_{эфф}$, но уменьшается при этом и предэкспоненциальный множитель почти на два порядка. Совокупность данных по иницированию и температурной зависимости скорости полимеризации приводит к выводу о влиянии КО, в первую очередь, на ослабление двойной связи аллильных групп (энергетический фактор) вследствие комплексообразования. При этом, по-видимому, это увеличение активности компенсирует уменьшение не только эффективности иницирования, но и энтропийного члена предэкспоненты (A_0). Последнее обстоятельство привело к выводу о том, что процесс полимеризации протекает в условиях, затрудненных взаимной диффузией реагирующих частиц в системе в результате все увеличивающейся вязкости, вплоть до возникновения «замурованных» в заготовке трехмерной сетки долгоживущих радикалов.

Действительно, при фотополимеризации при 30°, $[М]=4,0$ моль/л, $[J]=8,78 \cdot 10^{-2}$ моль/л дилатометрически в течение 65 мин. наблюдался значительный экспоненциально падающий пост-эффект полимеризации после выключения источника УФ излучения (лампа ДРШ-500). В течение этого периода полимеризуется $\sim 0,1\%$ мономера в реакционной системе ($4 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Таким образом, экспериментальные факты позволяют для описания кинетики полимеризации (при стационарности радикалов) наряду с квадратичным обрывом рассмотреть также линейный («замурованные» радикалы). В результате условие стационарности запишется следующим образом:

$$K_{раз} [J] = K_{об} [R \cdot]^2 + K_{ом} [R \cdot] \quad (1)$$

где $K_{об}$, $K_{ом}$ — константы скорости соответственно квадратичного и линейного обрыва.

Решение (1) относительно $[R\cdot]$ приводит к

$$[R\cdot] = \frac{K_{om}}{2K_{об}} \left(\sqrt{1 + \frac{4K_{об} \cdot K_{раз} [J]}{K_{om}^2}} - 1 \right) \quad (2)$$

При подстановке (2) в уравнение $V_{пол} = K_p [M] [R\cdot]$ получается

$$V_{пол} = \frac{K_p K_{om}}{2K_{об}} \left(\sqrt{1 + \frac{4K_{об} \cdot K_{раз} [J]}{K_{om}^2}} - 1 \right) [M] \quad (3)$$

Первый случай. При условии квадратичного обрыва, когда $K_{об} \gg K_{om}$, $4K_{об} \cdot K_{раз} [J] / K_{om}^2 \gg 1$, уравнение (3) принимает следующий вид:

$$V_{пол} = \frac{K_p K_{раз}^{1/2}}{K_{об}^{1/2}} [J]^{1/2} [M] \quad (4)$$

что описывает «идеальную» полимеризацию с квадратичным обрывом макрорадикалов.

Второй случай. При условии линейного обрыва «замурованных» радикалов, когда $K_{об} \ll K_{om}$, $x \equiv 4K_{об} \cdot K_{раз} [J] / K_{om}^2 \ll 1$. При $x \ll 1$, с хорошей аппроксимацией $\sqrt{1+x} = 1 + \frac{x}{2}$ и (2) превращается в $[R\cdot] = K_{раз} [J] / K_{om}$. Подстановка значения $[R\cdot]$ в $V_{пол} = K_p [R\cdot] [M]$ приводит к

$$V_{пол} = \frac{K_p K_{раз}}{K_{om}} [J] [M] \quad (5)$$

Таким образом, при преобладании линейного обрыва цепей степень полимеризации по $[J]$ стремится от 0,5 к единице с сохранением первой степени по $[M]$. Эта зависимость довольно адекватно описывает полимеризацию ТАЦ как в отсутствие КО, так и в присутствии последнего. При этом более низкие, чем в отсутствие КО, значения β , особенно при $[КО]/[M] = 1/10$ и $1/5$, указывают на некоторое увеличение доли квадратичного обрыва цепей под действием КО (возможен и некоторый переход от деградационной передачи цепи на α -водород аллильной группы к эффективной передаче цепи без обрыва).

Наконец, надо отметить, что ИК спектры поли-ТАЦ, синтезированного в отсутствие и в присутствии КО, полностью идентичны по частотам полос поглощения. Однако в спектрах всех отвержденных образцов поли-ТАЦ с уменьшенной интенсивностью сохраняются полосы поглощения δ_{-CH_2} , деформационных колебаний, характерных для аллиловых групп ТАЦ при 920 и 990 cm^{-1} . Это указывает на остаточное содержание в отвержденной, трехмерной сетке полимера аллильных групп, не доступных для первичных иницирующих радикалов, или мономерных молекул.

Экспериментальная часть

Мономер имел следующие характеристики: $t_{пл} = 27,2^\circ$, $n_D^{20} 1,510$. Способы очистки исходных веществ и изготовление растворов мономерного комплекса описаны в [1]. Дилатометрические измерения проводились до точки гелеобразования при использовании обычного дилатометра, который градуировался по разнице удельных весов мономера ($d_m^{20} 1,1130 \text{ г/см}^3$) и полимера ($d_p^{20} 1,2937 \text{ г/см}^3$ для полимера, полученного в отсутствие КО, и $d_p^{20} 1,3653 \text{ г/см}^3$ в присутствии КО). Константа контракции дилатометра определялась по уравнению

$$K = \frac{S \cdot 1000}{\left(\frac{1}{d_m} - \frac{1}{d_p}\right) \cdot M_m V_{дил}} \text{ моль/л} \cdot \text{см}$$

где S — площадь сечения капилляра, см^2 ; d_m , d_p — соответственно плотности мономера и полимера; M_m — молекулярная масса мономера; $V_{дил}$ — объем дилатометра, см^3 . Для полимеризации в отсутствие КО $K = 5,28 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} \cdot \text{см}$, а в присутствии КО $K = 4,44 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} \cdot \text{см}$.

ИК спектры снимались на спектрофотометре UR-20 из таблеток полимера в КВг.

ՏՐԻԱԼԻԿՅԱՆՈՒՐԱՏԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍ-ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Վ. Հ. ԴԱՆԻԵԼՅԱՆ, Գ. Ս. ՉՈՎՉԱՆՆԻՍՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ցինկի քլորիդով կոմպլեքսացված տրիալիցիանուրատի ռադիկալային պոլիմերումը ընթանում է ավելի մեծ արագությամբ, քան կոմպլեքսագոյացուցիչի բացակայության դեպքում: Երկու դեպքում էլ ռեակցիայի կարգը ըստ մոնոմերի և ինիցիատորի մոտ է մեկի: Այդ փաստը բացատրվում է եռաչափ մակրոմոլեկուլային ցանցում մակրոռադիկալների մոնոմոլեկուլյար խզման գերակշռումով:

Միաժամանակ հաստատված է, որ միջավայրի մածուցիկության մեծացումը բերում է ինիցիան էֆեկտիվության փոքրացման և պոլիմերման նկատելի «հետ-էֆֆեկտ»-ի:

THE KINETICS OF COMPLEX-RADICAL POLYMERIZATION OF TRIALLYLCYANURATE

V. H. DANIELIAN, G. S. OVANISSIAN and S. G. MATSOYAN

It has been established that the radical polymerization of triallyl-cyanurate complexed with $ZnCl_2$ proceeds in a higher rate than that in the absence of the complex forming salt. The reaction order in both cases as to the monomer or the initiator was almost unity. This fact may be explained by the predominance of the monomolecular macroradical termination in the three-dimensional macromolecular set.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Даниелян, Ж. С. Оганесян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 32, 66 (1979).
2. R. W. Roth, R. F. Church, J. Polymer. Sci., 55, 41 (1961).
3. Н. Н. Творогов, А. А. Берлин, Л. Г. Балицкая, Высокомолекулярное соединение, А18, 840 (1974).
4. С. А. Долматов, Л. С. Полак, Нефтехимия, 3, 683 (1963).
5. В. Ф. Корнильева, М. Н. Мастерова, Е. С. Гарина, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Л. С. Полак, В. А. Каргин, Высокомолекулярное соединение, А18 1830 (1971)
6. D. Z. Denney, T. M. Valega, D. B. Denney, J. Am. Chem. Soc., 86, 46 (1964).