

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+678.744.422

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ  
ЛАЗЕРНОСТИМУЛИРОВАННОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА В МАССЕ

К. А. НЕРСЕСЯН, Р. О. ЧАЛТЫКЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 23 IV 1987

Изучены кинетические закономерности полимеризации в массе окисленного хлоропрена, стимулированной излучением азотного лазера, на основании исследования области поглощения окисленных форм хлоропрена. Определены оптимальные параметры стимулирующего излучения для полимеризации. Рассчитаны абсолютные значения элементарных актов роста и обрыва цепей, а также их температурные зависимости сравнением экспериментальных данных фото- и лазернoстимулированных процессов, согласно методу прерывистого освещения.

Рис. 5, табл. 1, библ. ссылок 11.

Известно, что хлоропрен ХП быстро окисляется на воздухе, образуя перекисные соединения состава 1 мономер: 1 молекула  $O_2$  [1]. Присоединение кислорода происходит в положениях 1,2 и 1,4, причем соотношение соответствующих перекисных форм равно 1 : 2, они имеют среднюю молекулярную массу порядка 4000, а константа распада равна  $K_d = 0,42 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . При окислительной полимеризации сначала распадаются перекисные 1,2-формы [1, 2]. Аналогично в работе [3] показано, что при окислительной полимеризации ХП, включающей и димеризацию, участвуют обе перекисные формы, причем окисленная форма 1,4 начинает участвовать в процессе на сравнительно глубоких степенях превращения мономера. Рассчитаны энергия активации распада перекисной формы 1,2, равная  $E_a = 77,7 \pm 4,2 \text{ кДж/моль}$ , и предэкспоненциальный множитель, равный  $10^9 \text{ с}^{-1}$ , значения которых находятся в хорошем соответствии с данными [2].

Несмотря на сравнительную многочисленность исследований окислительной полимеризации ХП, в литературе нет надежных данных относительно констант элементарных актов роста и обрыва цепей, что, по-видимому, связано с недостаточно хорошей воспроизводимостью результатов и недостаточным уровнем техники определения.

Возможность стимулирования процесса полимеризации различных мономеров уже обсуждалась в литературе [4—7]. Высокие плотности потока фотонов импульсного лазерного излучения позволяют за времена, короткие в сравнении с временами, характерными для роста цепей, создавать очень высокие концентрации первичных радикалов, что приводит к нестационарному протеканию процесса полимеризации. Применение лазерных источников, длительность импульсов которых много меньше среднего времени жизни макрорадикалов, позволяет считать

процесс радикалообразования мгноvenным. Этот факт существенно упрощает анализ кинетических закономерностей полимеризации.

В настоящей работе поставлена задача конкретного изучения кинетики лазернoстимулированной окислительной полимеризации ХП и определения констант элементарных актов роста и обрыва цепей.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Методы очистки ХП и определения констант элементарных актов приводятся в [8] и [9], соответственно. Очищенный ХП подвергался дозированной окислительной обработке, после чего определялась концентрация перекисных соединений по методике [11]. Кинетика полимеризации ХП изучалась dilatометрически. Для выбора источника стимулирующего лазерного излучения предварительно на спектрофотометре «Specord M40» снимались спектры электронного поглощения чистого и окисленного ХП.

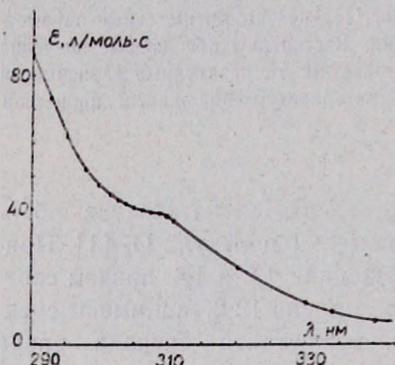


Рис. 1. Зависимость коэффициента молярной экстинкции от длины волны для окисленного хлоропрена.

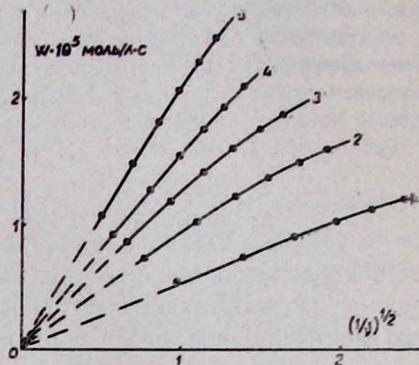


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации окисленного хлоропрена от  $(I_3/\nu)^{0.5}$  частоты следования импульсов, Гц: 1—5, 2—8, 3—11, 4—15, 5—20. Концентрация перекисей  $[ROOR] = 1,1 \cdot 10^{-2} M/l$ .

На спектре окисленного ХП заметно плечо в области 290—360 нм, которое с увеличением концентрации окисленных форм становится более интенсивным. По этим спектрам вычислены коэффициенты экстинкции для разных длин волн (рис. 1). Как видно из рисунка, коэффициент экстинкции ( $\epsilon$ ) на длине волны излучения азотного лазера составляет 8,7 л/М·см. Поэтому для стимулирования окислительной полимеризации ХП нами применялся азотный лазер АЛ-202 ( $\lambda = 337,1$  нм) с пиковой мощностью до 500 кВт, длительностью импульса  $\tau = 5 \cdot 10^{-9}$  с, частотой следования импульсов ( $\nu$ ) от 1 до 50 Гц. Актинометрию проводили на приборе ИМО-2 с погрешностью измерения до 6%. В экспериментах с использованием азоизобутиронитрила при фотостимулировании использовалась ртутная лампа высокого давления ДРШ-500, от которой комбинированным фильтром выделялась линия ртути  $\lambda = 365$  нм ( $\Delta\lambda = 40$  нм). Эксперименты проводились при 298 К с обязательным учетом скорости термической полимеризации.

В работе [9] приводится уравнение, описывающее зависимость скорости полимеризации от параметров импульсного лазерного излучения, по которому можно определить отношение констант скоростей элементарных цепных реакций:

$$W_{\text{цеп}} = A \ln [1 + q (I_0/\nu)^{0,5}], \quad (1)$$

где  $A = K_p [M] / K_0$ , а  $q = (\tau \beta K_0)^{0,5}$ ;  $K_p$  и  $K_0$  — константы скоростей роста и обрыва цепи,  $[M]$  — концентрация мономера,  $\nu$  — частота следования импульсов,  $I_0$  — интенсивность поглощенной энергии за импульс или число  $M$ -фотонов, поглощенных на единицу времени в единице объема,  $\beta$  — эффективность фотоиницирования.

На рис. 2 приводится зависимость скорости лазерностимулированной окислительной полимеризации ХП от  $(I_0/\nu)^{0,5}$ , т. е. при изменении частоты следования импульсов. По экспериментальным данным (рис. 2) определены значения констант  $A$  и  $q$  в формуле (1), откуда, зная эффективность лазерного инициирования ( $\beta = 0,12$ ; определено по изменению концентрации перекисных форм хлоропрена при отключении лазера), можно вычислить значение  $K_p/K_0$  и абсолютные значения  $K_p$  и  $K_0$ . Полученные данные сведены в табл.

Таблица

Значения коэффициентов  $A$  и  $q$ , рассчитанные из рис. 2, и определенные из них значения  $K_p/K_0$  и  $K_p$ ,  $K_0$  в отдельности

$\nu$ , Гц	$A \cdot 10^5$ л/л·с	$q$ л/М <sup>0,5</sup>	$K_p/K_0 \cdot 10^7$	$K_p$ л/М·с	$K_0 \cdot 10^{-8}$ л/М·с
5	1,55	0,37	3,43	156	4,56
8	3,02	0,36	3,50	151	4,32
11	4,15	0,35	3,49	142	4,08
15	5,34	0,34	3,30	127	3,85
20	7,50	0,32	3,47	118	3,41

Усреднением приведенных в таблице данных получаем:

$$K_p/K_0 = (3,44 \pm 0,15) \cdot 10^{-7}.$$

В отдельности из значения  $q$  рассчитана  $K_0 = (4,04 \pm 0,63) \cdot 10^8$  л/М·с, откуда  $K_p = (140 \pm 20)$  л/М·с из значения коэффициента  $A$ , совмещенного со значением  $q$ .

Температурная зависимость  $K_p/K_0$  определялась в интервале 298—318 К, при изменении мощности лазерного излучения и фиксированных: частоте следования импульсов 11 Гц, концентрации перекисных соединений  $1,1 \times 10^{-2}$  М/л. Аналогично определялись значения коэффициентов  $A$  и  $q$  в формуле (1) при различных температурах, откуда вычислялись значения  $K_p/K_0$ . Из зависимости функции  $K_p/K_0$  от  $1/T$  рассчитаны значение  $E_p - E_0$  и предэкспоненциальный множитель, откуда:

$$K_p/K_0 = (9,02 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \exp - (2300 \pm 25)/T.$$

При малых концентрациях пероксидных форм порядка  $10^{-4}$  М/л, при пиковой мощности  $P = 300$  кВт и  $\nu = 5$  Гц член  $I_0/\nu$ , входящий под логарифм, в формуле (1) будет иметь малое значение (0,08). В этом случае логарифмическая функция разлагается в ряд, и вместо формулы (1) будем иметь:

$$W = K_p/K_0 [M] \nu [TK_0 \beta I_0/\nu]^{0,5} = K_p/K_0^{0,5} [M] (\beta \nu I_0)^{0,5}. \quad (2)$$

Так как  $\nu I_0 = I$  — среднее число  $M$ -фотонов на единицу времени в единице объема, то получаем фактически классическую формулу для фотоиницирования [10]. Линейность зависимости скорости полимеризации от корня квадратного из средней интенсивности излучения (рис. 3) показывает, что экспериментальные данные в определенном интервале удовлетворяют классическому фотохимическому уравнению, откуда по тангенсу угла наклона прямолинейной части зависимости можно рассчитать значение  $K_p/K_0^{0,5} = (7,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-3} (\text{л/М} \cdot \text{с})^{0,5}$ . Совмещая это значение с ранее определенным значением  $K_p/K_0$ , можно вычислить абсолютные значения  $K_p$  и  $K_0$ , равные соответственно:  $K_p = (160 \pm 15)$  и  $K_0 = (4,7 \pm 0,3) \cdot 10^4 \text{ л/М} \cdot \text{с}$ . Эти значения находятся в хорошем соответствии с рассчитанными по данным таблицы.

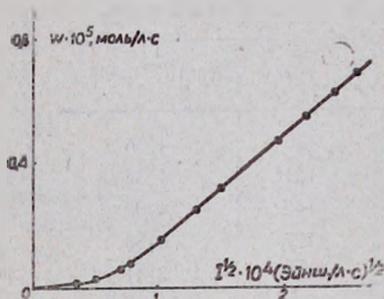


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации окисленного хлоропрена от корня квадратного из средней интенсивности излучения, при концентрации  $[\text{ROOH}] = 10^{-4}$  М/л.

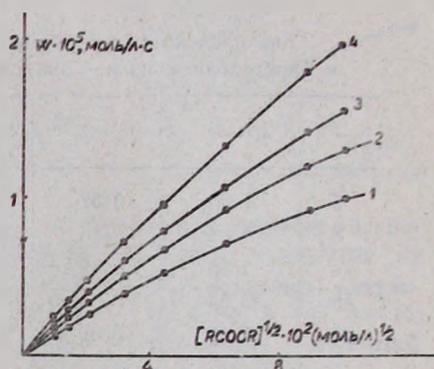
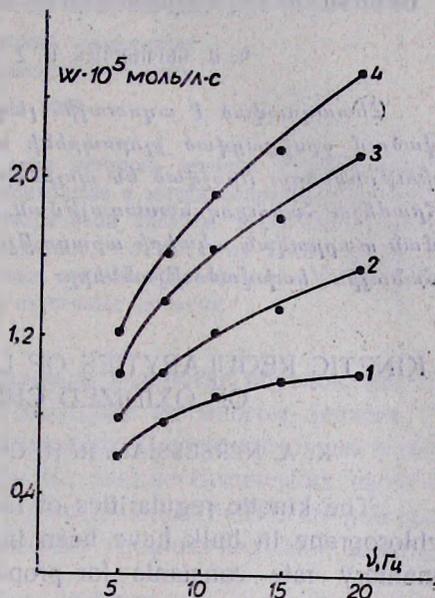


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации окисленного хлоропрена от корня квадратного из концентрации перекисей при различных частотах следования импульсов, Гц: 1 — 5, 2 — 8, 3 — 11, 4 — 20.

Область концентраций перекисных форм хлоропрена, в которой удовлетворяется классическая формула (2), можно определить по зависимостям скорости полимеризации от корня квадратного из концентрации перекисей, показанным на рис. 4. В этой области скорость полимеризации окисленного ХП практически не зависит от частоты следования импульсов. Однако при концентрациях перекисных соединений порядка  $1,1 \cdot 10^{-2}$  М/л скорость полимеризации сильно зависит от частоты следования импульсов (рис. 5), что проявляется сильнее при высоких пиковых мощностях излучения, т. е. при высоких интенсивностях

Из данных рис. 4 и 5 видно также, что ни при малых и ни при больших концентрациях перекисных соединений, при частоте следования импульсов ниже 5 Гц процесс лазерностимулированной окислительной полимеризации ХП не удается регистрировать. Это связано, по-видимому, с тем, что при малых частотах следования импульсов темновое межимпульсное время сравнительно больше времени жизни первичных олигоперекисных радикалов, и образующиеся за импульс радикалы успевают гибнуть до подачи второго импульса, т. е. стационарная концентрация радикалов стремится к нулю.

Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации окисленного хлорпрена ( $[ROOR]=1,1 \cdot 10^{-2} \text{ M/л}$ ) от частоты следования импульсов при различных пиковых мощностях излучения ( $P$ ), кВт: 1 —  $P=5$ , 2 —  $P=10$ , 3 —  $P=200$ , 4 —  $P=300$ .



Для проверки полученных при лазерностимулированной полимеризации окисленного ХП значений  $K_p$  и  $K_0$  мы попытались оценить их также при полимеризации очищенного по методике [8] ХП в присутствии инициатора азобобутиронитрила (АИБН). При концентрации  $[АИБН]=10^{-2} \text{ M/л}$  и  $T=298 \text{ K}$  скорость термической иницированной полимеризации ХП равна  $5,56 \cdot 10^{-6} \text{ M/л} \cdot \text{с}$ . Рассчитав из [10] константу скорости распада АИБН при 298 К ( $K=5,47 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$ ) и используя формулу для скорости полимеризации  $W=(K_p/K_0^{0,5}) \cdot (K[АИБН])^{0,5} [M]$ , получим значение  $K_p/K_0^{0,5}=2,2 \cdot 10^{-2} (\text{л/М} \cdot \text{с})^{0,5}$ . Отношение же  $K_p/K_0$  определяли методом прерывистого освещения при стимулировании полимеризации фотоисточником. Для времени жизни макрорадикалов получено значение  $\tau=0,41 \pm 0,05 \text{ с}$ , откуда  $K_p/K_0=(1,94 \pm 0,25) \cdot 10^{-6}$ . Совмещением значений  $K_p/K_0^{0,5}$  и  $K_p/K_0$  для отдельных значений констант получим:  $K_p=(249 \pm 28)$  и  $K_0=(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^8 \text{ л/М} \cdot \text{с}$ .

Сравнивая абсолютные значения констант скоростей роста и обрыва цепей для случаев окислительной и иницированной полимеризации ХП, нетрудно убедиться, что они сильно отличаются. Это может являться следствием изменения механизма процесса полимеризации, в частности, актов роста и обрыва, чего вполне возможно ожидать при пере-

ходе от инициаторов типа АИБН к олигоперекисным с молекулярной массой порядка 4000. Более подробное представление о механизме актов роста и обрыва цепей, по-видимому, можно будет получить изучением молекулярно-массовых распределений для обоих случаев, что не входит в постановку настоящей работы и является предметом отдельного, вытекающего из данной работы, изучения.

ՋԱՆԿՎԱԾՈՒՄ ՔՐՈՐՈՊՐԵՆԻ, ԼԱՉԵՐԱՅԻՆ ՃԱՌԱԳԱՅԹՈՒՄՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ, ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՅԻՉ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱԶՄՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Կ. Ա. ՆԵՐՍԵՍՅԱՆ, Ռ. Հ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Հետազոտված է ազոտային լազերի ճառագայթումով հարուցված զանգվածում օքսիդացված քլորոպրենի պոլիմերացման կինետիկական օրինաչափությունները: Որոշված են պոլիմերացման լավագույն ընթացքի համար անհրաժեշտ հարուցող ճառագայթման բնութագրերը: Որոշված են աճի և համաման տարրական ակտերի արագության հաստատունները և նրանց ջերմաստիճանային կախվածությունները:

## KINETIC REGULARITIES OF LASER INDUCED POLYMERIZATION OF OXIDIZED CHLOROPRENE IN BULK

K. A. NERSESSIAN, R. H. CHALTIKIAN and N. M. BEYLERIAN

The kinetic regularities of laser induced polymerization of oxidized chloroprene in bulk have been investigated. The absolute values of elementary rate constants for propagation and termination reactions and their temperature dependences have been determined.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Kern W., Jockusch K., Wolfram A. — Makromol. chem., 1949, v. 7, № 3, p. 223.
2. Hollis C. E. — Chemistry and Industry, 1969, № 31, p. 1030.
3. Ebdon J. R., Lehrle R. S., Robb J. C. — IUPAC Inter. Symp. on Macromolecular chem., Budapest, 1969, v. 3, p. 11.
4. Оравский А. Н., Пименов В. П., Степанова А. А., Щеглов В. А. — Квант. электроника, 1974, т. 1, № 7, с. 1276.
5. Александров А. Л., Генкин В. Н., Китай М. С., Смирнова И. М., Соколов В. В. — Квант. электроника, 1977, т. 4, № 5, с. 976.
6. Бейлерян Н. М., Чалтыкян Р. О., Нерсисян К. А., Сафарян Г. Э., Пирумян А. П. — Межвуз. сб. научн. трудов ЕГУ. Химия и хим. технология, 1982, вып. 1, с. 62.
7. Бейлерян Н. М., Чалтыкян Р. О., Зурнаджян М. Е., Нерсисян К. А. — Межвуз. сб. научн. трудов ЕГУ. Химия и хим. технология, 1983, вып. 2, с. 23.
8. Нерсисян К. А., Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1986, № 1 (161), с. 155.
9. Сафарян Г. Э., Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 7, с. 429.
10. Багдасарьян Х. С. — Теория радикал. полимеризации. М., Наука, 1966, с. 51.
11. Нерсисян К. А., Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 2, с. 92.