

Обрыв цепи при полимеризации диенов в растворах спиртов под действием пероксида водорода

В.П. Бойко, В.К. Грищенко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Проведен анализ реакции обрыва цепей в радикальной полимеризации диенов в растворах спиртов, инициированной пероксидом водорода. Основываясь на собственных экспериментальных и литературных данных значений констант скоростей реакций роста, обрыва и передачи цепи на инициатор, сделан вывод о том, что обрыв цепей осуществляется передачей цепи на инициатор, а не рекомбинацией макрорадикалов. Обсужден вопрос реакционной способности гидроксильных радикалов, образующихся при гомолитическом распаде молекул пероксида водорода в акте передачи цепи. Скорость реакции гидроксильного радикала с двойной связью олигомера, которая протекает с образованием аллильного радикала в цепи, оценена по константам скоростей аналогичных реакций в метилметакрилате и α -метилстироле. Особенность этой реакции определяется высокой активностью гидроксильных радикалов и неселективностью их взаимодействий в системе. Сделан вывод, что в данной системе инициатор пероксид водорода выступает в роли как инициатора полимеризации, так и агента обрыва макрорадикалов.

Ключевые слова: радикальная полимеризация, диены, пероксид водорода, спирты, гидроксильные радикалы, передача цепи.

Вступление.

Основной промышленный способ получения олигодиенов с концевыми гидроксильными группами заключается в полимеризации диенов в растворах спиртов под действием пероксида водорода (ПВ) [1]. Этот инициатор проявляет ряд специфических особенностей, которые не укладываются в схему идеальной радикальной полимеризации [2]. Так, ПВ может быть источником инициирующих радикалов только при наличии в полимеризационной системе активаторов, в частности, низших алифатических спиртов, например, изопропилового спирта (ИПС) [3]. Другая особенность заключается в способе обрыва макрорадикалов. В нашей работе [4] предложена схема полимеризации в системе диен-ПВ-ИПС, согласно которой обрыв цепей осуществляется путем передачи цепи на ПВ или обрыва первичными радикалами. Схема обосновывалась тем фактом [5], что полимеризация изопрена в меченых по углероду спиртах приводила к появлению в олигомере концевых меченых фрагментов в количестве 1 на две молекулы олигомера (функциональность по метке 0,5). Такая величина функциональности могла реализоваться только в том случае, если одним из первичных инициирующих радикалов был фрагмент меченого спирта с третичной гидроксильной группой, а обрыв цепей осуществлялся не рекомбинацией макрорадикалов, а обрывом на молекулах ПВ или на

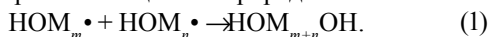
гидроксильных радикалах. Это положение основывается на результатах анализа по метке и определения функциональности олигомеров по гидроксильным группам (химический анализ и жидкостная адсорбционная хроматография) [5]. Схема инициирования подтверждена квантово-химическими расчетами [6].

Известно, что пероксиды, которые являются инициаторами радикальной полимеризации, могут участвовать в реакции передачи цепи на инициатор [7]. Так, диацильные пероксиды склонны к индуцированному разложению при атаке их радикалом. Атака идет на один из атомов кислорода пероксидной группы. При полимеризации эта реакция особенно важна при высоких конверсиях, когда отношение концентрации инициатора к мономеру растет, а также в реакциях олигомеризации, когда высокое отношение задано изначально. В некоторых случаях, например, при полимеризации стирола с пероксидом бензоила, этот путь является основным путем обрыва цепей. В работе [8] установлено, что при фотополимеризации винилацетата при температуре 20 °С в присутствии ПВ в реакции обрыва цепи доминирует передача цепи на ПВ. Кириш с сотрудниками [9, 10] показали, что обрыв цепи при радикальной полимеризации винилпирролидона в растворе ИПС, инициированной динитрилом азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК), при наличии в полимеризационной системе ПВ является линейным, то есть рекомбинация

макрорадикалов отсутствует. На этом свойстве ПВ основано использование его в качестве регулятора молекулярной массы при радикальной полимеризации винилпирролидона [11]. Авторы работ [8–10] считают, что передача цепи на ПВ осуществляется путем отрыва атома водорода с образованием неактивного пергидроксильного радикала.

В нашей работе [12] показано, что при полимеризации бутадиена передача цепи на ПВ как макрорадикалами, так и гидроксильными радикалами энтальпийно значительно более выгодна по пероксидной связи, чем с отрывом атома водорода. Величина стандартной энтальпии реакции макрорадикалов полибутадиена с ПВ при отрыве атома водорода составляют 19,7 и при отрыве гидроксильной группы по пероксидной связи -107,9 кДж/моль соответственно. Таким образом, по термодинамическим данным в нашем случае обрыв кинетической цепи должен идти на молекулах ПВ по пероксидной связи. Для подтверждения этого предположения сравним скорости возможных реакций макрорадикалов.

Обрыв цепи при радикальной полимеризации диенов в обычных условиях осуществляется практически полностью рекомбинацией макрорадикалов:



Реакция передачи цепи на ПВ имеет вид:



Нами предполагалось, что обрыв цепи в нашей системе осуществляется только вторым способом (уравнение 2). Сразу отметим, что константа передачи цепи при температуре 90 °С на мономер (C_{tr}) равняется $0,6 \cdot 10^{-4}$ (для диенов величина константы передачи близка к этой величине для стирола [13] и на ИПС ($C_{tr} = 3 \cdot 10^{-4}$) незначительна и не оказывает заметного влияния на молекулярные параметры олигодиенов. Реакцией передачи на полимер при низких конверсиях мономера можно пренебречь.

Добавим третью реакцию с участием макрорадикалов – реакцию роста цепи:



и оценим относительные доли этих реакций. К сожалению, справочные данные по константам скоростей при полимеризации диенов очень ограничены или относятся к различным температурам, поэтому расчеты носят

Таблица 1. Константы скоростей реакций при полимеризации изопрена при $T = 90$ °С

| Реакция | Константа, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹ | Величина | Литература |
|---------|--|--------------------------------------|------------|
| (3) | Рост цепи | $k_p = 164,50$ | [14] |
| (1) | Обрыв цепи рекомбинацией макрорадикалов | $k_t = 1,33 \cdot 10^8$ | |
| (2) | Передачи цепи на ПВ* | $k_{tr} = 0,19 \times 164,50 = 31,2$ | [15] |

*120 °С

лишь ориентировочный характер. Мы воспользуемся такими величинами (табл. 1).

Константа скорости передачи цепи (k_p) на ПВ рассчитана по данным работы [15] по величине константы передачи на ПВ при полимеризации бутадиена $C_{tr} = k_{tr} / k_p = 0,190$. Приведенные ниже расчеты проведены для полимеризации изопрена в таких условиях: $[M] = 3,60$ моль/л, $[I] = 0,60$ моль/л, растворитель – изопропиловый спирт (ИПС), температура 90 °С.

Скорости реакций (1–3) равняются:

– обрыв цепи рекомбинацией:

$$V_t = k_t [P \cdot]^2,$$

– обрыв цепи передачей макрорадикалом на ПВ:

$$V_{tr} = k_{tr} [P \cdot] [I],$$

– рост цепи:

$$V_p = k_p [M] [P \cdot].$$

Здесь $[M]$, $[I]$, $[R \cdot]$ – концентрации мономера, инициатора и макрорадикалов, k_p , k_t и k_{tr} – константы скорости роста цепи, обрыва цепи и передачи цепи макрорадикалом на ПВ соответственно.

Из последней реакции найдем концентрацию макрорадикалов в стационарном состоянии. Начальная скорость взята из нашей работы по полимеризации изопрена при 90 °С в растворе ИПС [16] (табл. 2).

$[P \cdot] = V_p / k_p [M] = 4,25 \cdot 10^{-5} / (164,5 \cdot 3,6) = 7,18 \cdot 10^{-8}$ моль·л⁻¹.

Обрыв рекомбинацией составит:

$$V_t = 1,33 \cdot 10^8 \cdot (7,18 \cdot 10^{-8})^2 = 6,85 \cdot 10^{-7},$$

а передача на ПВ:

$$V_{tr} = 31,2 \cdot 7,18 \cdot 10^{-8} \cdot 0,6 = 1,34 \cdot 10^{-6}.$$

Отношение $V_{tr} / V_t = 1,34 \cdot 10^{-6} / 6,82 \cdot 10^{-7} = 1,97$, то есть каждые 2 акта обрыва цепи из 3 приходится на передачу цепи на ПВ. Из этого расчета видно, что обрыв цепи рекомбинацией макрорадикалов является преобладающим, но не полным. При этом функциональность по метке должна составлять более 0,5, так как часть макрорадикалов будет соединяться между собой, давая функциональность макромолекул по метке, равную 1. Однако высокая концентрация ПВ и низкая концентрация макрорадикалов (их отношение равно $0,6/7,18 \cdot 10^{-8} = 8,4 \cdot 10^6$) приводит к тому, что макрорадикалы реагируют с ПВ, не успев встретиться между собой. К тому же чрезвычайно высокая константа передачи цепи на ПВ (почти в 400 раз выше, чем на метанол, и в 120 раз выше, чем на *трет*-пентанол, содержащий метиленовое звено [15]), делает реакцию с ПВ еще более вероятной.

Таблица 2. Константы скорости реакций гидроксильного радикала при $T = 90$ °С

| Реакция | Вещество | Константа скорости, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹ | Литература |
|---------|----------|---|------------|
| 1 | Изопрен | $41,20 \cdot 10^9$ | [17] |
| 2 | Олигомер | $2,47 \cdot 10^9$ | расчет |
| 3 | ПВ* | $2,70 \cdot 10^7$ | [18] |
| 4 | ИПС | $3,30 \cdot 10^9$ | [19] |

*120 °С

Здесь возникает вопрос о дальнейшей судьбе гидроксильных радикалов, образующихся в реакции (2). Эти радикалы могут атаковать любую из молекул, находящихся в системе: мономер, инициатор ПВ, раст-воритель ИПС, полимер. Константы скорости соответствующих реакций даны в табл. 2.

Константа реакции взаимодействия гидроксильного радикала с полиизопреном неизвестна. Она идет в основном с отрывом атома водорода от α -метиленовой по отношению к двойной связи группы (преимущественно в винильных звеньях) с образованием воды и аллильного радикала [12]. В α -метилстироле и ММА при реакции гидроксильного радикала с метильной группой константа скорости отщепления водорода с образованием аллильной группы составляет около 6 % от константы скорости присоединения радикала к двойной связи. Мы оценили ее, исходя из данных работы [20] для полиизопрена. Она равна: $k_{tr} = 0,06 \cdot 41,2 \cdot 10^9 = 2,47 \cdot 10^9$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Из данных табл. 2 видно, что гидроксильный радикал в газовой фазе (а в первом приближении и в растворе [7]) реагирует при комнатной температуре с бутадиеном, олигомером, ИПС и ПВ с константами скоростей в соотношении 3800:230:300:1 соответственно. Отсюда следует, что реакция индуцированного гидроксильным радикалом разложения ПВ практически не имеет места. Гидроксильные радикалы в основном расходуются на реакцию с мономером, и только примерно каждый тринадцатый – на реакцию с ИПС. Действительно, реакция образования ацетона, инициированная атакой гидроксильного радикала на ИПС, идет в очень слабой степени – в реакционной системе оказывается всего около 2 % продукта этой реакции ацетона. Итак, помимо реакции с мономером гидроксильные радикалы могут расходовать на ре-иницирование полимеризации. В таком случае из каждых трех молекул ПВ (одна идет на иницирование двух исходных цепей, две – на обрыв макрорадикалов) должны оставаться два свободных гидроксильных радикала. Если оба расходуются на реиницирование, количество меток [4] должно составлять не 1 из 4, а 1 из 6, то есть среднечисленная функциональность по метке должна составлять не 0,50, а 0,33. Так как эксперимент надежно показал первую

цифру, нужно признать, что гидроксильные радикалы, образующиеся после обрыва цепей на ПВ, расходуются не на реиницирование, а на другие реакции, возможно, на окисление компонентов системы и на передачу цепи на полимер. Это подтверждается и низкой эффективностью иницирования в этом процессе. Для ПВ эта величина составляет 0,2–0,3 [21]. Гидроксильный радикал, будучи очень активным и неспецифическим, ограничен в диффузии. По этому поводу Денисов пишет: «Гидроксильный радикал из-за своей высокой химической активности живет очень короткое время и поэтому не может мигрировать на достаточно большое расстояние» [22]. Время его жизни, по оценке Денисова, составляет $6 \cdot 10^{-9}$ с, что сравнимо с амплитудой быстрых колебаний СН₂-групп в полиэтилене. Поэтому объектом его атаки может оказаться каждая молекула, которая находится рядом, и указанное выше соотношение не реализуется. Число атак гидроксильного радикала определяется только частичной, то есть мольной концентрацией мономера, инициатора и спирта, а не константами скоростей гидроксильного радикала с этими веществами. В исходной смеси они составляют 3,6: 0,6: 7,9; с конверсией концентрации мономера и инициатора убывают, концентрация спирта практически остается постоянной, а концентрация олигомера возрастает. После 50 %-ной конверсии мономера начинается быстрый рост функциональности олигомеров, то есть передача цепи на полимер гидроксильными радикалами. По-видимому, реакция передачи цепи на полимер гидроксильными радикалами, образующимися при обрыве макрорадикалов на ПВ, является преобладающей при высоких конверсиях мономера.

Выводы.

Таким образом, полученные ранее экспериментальные данные и модельные расчеты показали, что обрыв цепи в системе диен–ПВ–ИПС осуществляется полностью путем передачи цепи макрорадикалами на инициатор ПВ. Этот вывод требует специального изучения реакций передачи цепи в данной системе, так как ПВ выступает в ней в роли инициатора и передатчика цепи одновременно.

Литература

1. Грищенко В.К., Бойко В.П. // Хім. пром. України. – 2004. – № 4. – С. 11-17.
2. Бойко В.П. // Доп. НАН України. – 2008. – № 2. – С. 140-144.
3. Бойко В.П. // Композиц. полімер. матеріали. – 2002. – 24, № 2. – С. 67-77.
4. Валуев В.И., Дмитриева Т.С., Шляхтер Р.А., Яцимирская Т.С., Бойко В.П., Грищенко В.К. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1982. – 24, № 6. – С. 1168-1173.
5. Grishchenko V.K., Boiko V.P., Svistova E.I., Yatsimirskaya T.S., Valuev V.I., Dmitrieva T.S. // J. Appl. Polym. Sci. – 1992. – 46, No. 12. – P. 2081-2087.
6. Соловьев М.Е., Любимов Д.В., Бойко В.П., Грищенко В.К. // Теор. и экспер. химия. – 2011. – 47, № 3. – С. 152-155.
7. Moad G., Solomon D.H. The Chemistry of Radical Polymerization. – Elsevier. – 2006. – 639 p.
8. Abuin E.B., Lissi E.A., Avaria L. // J. Polym. Sci.: Polym. Letter // 1988. – 26, No. 12. – P. 501-503.
9. Штамм Е.В., Скурлатов Ю.И., Каранутдзе Т.М., Курш Ю.Э., Пурмаль А.П. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. – 1980. – 22, № 6. – С. 420-424.
10. Каранутдзе Т.М., Шумский В.И., Скурлатов Ю.И.,

- Кири Ю.Э. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. – 1982. – **24**, № 4. – С. 305-309.
11. А. с. 755800 СССР. Кл. 3 С 08 F 26/10. Способ получения низкомолекулярных гомо- или сополимеров N-виниллактамов. / Кири Ю.Э., Каранутадзе Т.М., Кочергин П.М., Байрамов Ю.Ю., Шумский В.И., Скурлатов Ю.И., Ермолаев А.В., Сусь Т.Н., Кирсанов А.Т., Родионов В.Г. – Оpubл. 15.08.80. – Бюл. №30.
12. Бойко В.П. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 2005. – **47**, № 12. – С. 2081-2087.
13. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. – М.: Мир, 1974. – 614 с.
14. Gobran R.H., Berenbaum M.B., Tobolsky A.V. // J. Polym. Sci. – 1960. – **46**, No. 161. – P. 431-440.
15. Brosse J.-C., Legeay G., Lenain J.-C., Bonnier M. // Makromol. Chem. – 1978. – **179**, No. 1. – P. 75-85.
16. Бойко В.П., Грищенко В.К., Макитра Р.Г., Мидяна Г.Г., Пальчикова Е.Я. // Полімер. журн. – 2013. – **33**, № 1. – С. 83-87.
17. Atkinson R. // Chem. Rev. – 1985. – **85**, No. 1. – P. 69-201.
18. Crowell R.A., Lian R., Sauer M.C., Oulianov D.A., Shcrob I.A. // Chem. Phys. Lett. – 2004. – **383**, No. 5-6. – P. 481-485.
19. Overend R., Paraskevopoulos G. // J. Phys. Chem. – 1978. – **82**, No. 4. – P. 1329.
20. Grant R.D., Rizzardo E., Solomon D.H. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. – 1985. – P. 379-384.
21. Спурин Ю.Л., Грищенко В.К., Кочетова Г.И. // Теор. и экспер. химия. – 1972. – **8**, № 4. – С. 532-538.
22. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. – Л.: Химия, 1990. – 288 с.

Поступила в редакцию 10 ноября 2015 г.

Обрив ланцюга при полімеризації дієнів у розчинах спиртів під дією пероксиду водню

В.П. Бойко, В.К. Грищенко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Проведено аналіз реакції обриву ланцюга в радикальній полімеризації дієнів у розчинах спиртів, ініційованій пероксидом водню. Ґрунтуючись на власних експериментальних і літературних даних значень констант швидкостей реакцій росту, обриву і передачі ланцюга на ініціатор, зроблено висновок про те, що обрив ланцюгів здійснюється передачею ланцюга на ініціатор, а не рекомбінацією макрорадикалів. Обговорено питання реакційної здатності гідроксильних радикалів, що утворюються при гомолітичному розпаді молекул пероксиду водню в акті передачі ланцюга. Швидкість реакції гідроксильного радикала з подвійним зв'язком олігомеру, яка відбувається з утворенням алільного радикала в ланцюзі, оцінена за константами швидкостей аналогічних реакцій в метилметакрилаті та α -метилстиролі. Особливість цієї реакції визначається високою активністю гідроксильних радикалів і неселективністю їх взаємодій в системі. Зроблено висновок, що у такій системі ініціатор пероксид водню виступає як ініціатором полімеризації, так і агентом обриву макрорадикалів.

Ключові слова: радикальна полімеризація, дієни, пероксид водню, спирти, гідроксильні радикали, передача ланцюга.

Chain termination in diene polymerization in alcohol solution under hydrogen peroxide

V.P. Boiko, V.K. Grishchenko

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

Analysis of the chain termination reaction in the diene radical polymerization in alcohol solutions initiated with hydrogen peroxide have been performed. Based on our experimental data and published values of the reaction rate constants of propagation, termination and chain transfer to initiator was concluded that the chain termination is performed by the chain transfer to initiator; not macroradical recombination. The reactivity of hydroxyl radicals formed during homolytic decomposition of molecules of hydrogen peroxide in the act of chain transfer was discussed. The rate of reaction of the hydroxyl radical with a double bond of oligomer, which processes with forming allyl radical in a chain, was estimated from the rate constants of the similar reactions in methyl methacrylate and α -methylstyrene. The peculiarity of this reaction is determined by the high activity of the hydroxyl radicals and nonselectivity of their interactions in the system. Thus, in this system, the hydrogen peroxide acts as a polymerization initiator and a macroradical termination agent.

Key words: radical polymerization, dienes, hydrogen peroxide, alcohols, hydroxyl radicals, chain transfer.