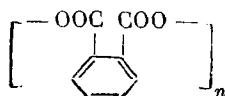


**КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ
ПЕРЕКИСИ ФТАЛОИЛА¹**

Н. С. Цветков

Принято считать [1, 2], что перекись фталоила является полимерным соединением, структура которого может быть изображена следующей схемой:



Это вещество представляет собой белый порошок, нерастворимый в обычных органических растворителях, легко взрывающийся при ударе и нагревании до 130—135° [3]. В 1951 г. Шоу, Леонард и Тобольский [2] впервые применили перекись фталоила для инициирования полимеризации стирола в массе. Интерес к этому типу инициаторов возник в связи с тем, что при их термическом разложении должны образовываться бирадикалы. Эти активные частицы, имея по две свободные валентности, могут, как считают некоторые авторы, присоединять молекулы мономеров с двух концов.

Основную особенность процесса полимеризации в присутствии бирадикальных инициаторов можно объяснить следующим образом. В случае полимеризации, инициированной монорадикалами, рекомбинация радикалов приводит к обрыву цепи, так как образуется молекула, которая не способна к дальнейшему росту. Подобная же реакция в случае бирадикалов не приводит к обрыву цепи, потому что при этом образовавшаяся частица по-прежнему имеет на обоих концах свободные валентности и в связи с этим может продолжать рост в обе стороны.

Из изложенного следует, что в присутствии бирадикальных инициаторов можно получить высокие значения коэффициента полимеризации при высоких скоростях реакции полимеризации. Действительно при инициировании полимеризации стирола перекисью фталоила были выделены полимеры с более высоким молекулярным весом, чем это следует из уравнения

$$\frac{1}{P_n} = 6,0 \cdot 10^{-5} + 12,3 \left\{ - \frac{d[M]}{dt} \right\},$$

выведенного для полимеризации стирола под действием монорадикалов [2]. В результате проведенных исследований был получен необычный результат [2, 4]: приведенная вязкость и, следовательно, коэффициент полимеризации значительно увеличиваются с возрастанием выхода полимера. Существующее мнение, что повышение молекулярного веса в ходе полимеризации обусловлено ростом полимерных цепей с обоих концов, противоречит современным теоретическим выводам.

Как показали Цимм и Брэгг [5], образование полимерных бирадикалов с значительной длиной цепи вообще невозможно. Вследствие гибкости

¹ В выполнении экспериментальной работы принимала участие Т. А. Мартыненко.

полимерных цепей молекулы или радикалы принимают в растворе различные конфигурации, и это приводит к встрече концов полимерной частицы. В случае полимерных бирадикалов такие встречи ведут к обрыву реакционных цепей путем диспропорционирования или соединения.

Таким образом, механизм, по которому полимерная перекись инициирует полимеризацию стирола, полностью еще не выяснен. Настоящая работа касается исследования кинетики полимеризации стирола под действием перекиси фталоила. В статье приводятся также данные о молекулярных весах полученных полимеров.

Экспериментальная часть

Для полимеризации использовали технический стирол, который предварительно освобождали от стабилизатора щелочью и четырехкратно перегоняли в вакууме в атмосфере азота. Последнюю перегонку обычно проводили непосредственно перед использованием мономера для полимеризации. Очищенный стирол имел следующие характеристики: $d_4^{20^\circ} 0,9041$; $n_D^{22^\circ} 1,5455$; содержание чистого вещества составляло 99,8%.

Применяемая в качестве инициатора перекись фталоила была синтезирована из хлорангидрида фталевой кислоты и перекиси натрия по методике, описанной в литературе [3]. Продукт представлял собой белый порошок, нерастворимый в обычных органических растворителях, взрывающий при нагревании и ударе.

Кинетические опыты проводили в стеклянных дилатометрах открытого типа емкостью от 70 до 100 мл. Выбор такого типа дилатометров продиктован тем, что процесс полимеризации стирола сопровождается разложением инициатора с образованием газообразных продуктов. Для равномерного распределения порошка инициатора в реакционном объеме производили непрерывное перемешивание при помощи магнитной мешалки. Постоянство температуры в дилатометре поддерживали с точностью до $\pm 0,05^\circ$. Полученный в результате полимеризации полистирол очищали двухкратным переосаждением из бензольного раствора этанолом и высушивали до постоянного веса в вакууме при 60° . Для определения вязкости растворов полистирола использовали закрытый вискозиметр Оствальда с временем истечения чистого бензола 237,8 сек.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Результаты кинетических измерений полимеризации стирола в массе в присутствии перекиси фталоила представлены на рис. 1, а, б и в. Полученные экспериментальные данные показывают, что по мере протекания реакции полимеризации происходит закономерное снижение ее скорости. Это явление в исследованном интервале глубин полимеризации имеет место при различных количествах инициатора в реакционной смеси и различных температурах.

Скорость реакции полимеризации также изменяется в зависимости от содержания перекиси фталоила в реакционной смеси. На рис. 2 показан характер этого влияния. Как видно из рисунка, между скоростью полимеризации и квадратным корнем из количества перекиси в реакционной системе существует линейная связь. Такой вид зависимости, как известно, часто наблюдается при использовании для инициирования полимеризации растворимых веществ и имеет место тогда, когда обрыв растущих полимерных цепей осуществляется при взаимодействии радикалов.

Поскольку в рассматриваемом случае инициатор (перекись фталоила) нерастворим в мономере и образует отдельную твердую фазу, возрастание скорости полимеризации при увеличении содержания перекиси возможно при условии, что образование первичных радикалов, инициирующих полимеризацию, происходит в твердой фазе инициатора. При этом активные частицы возникают в результате термического разложения полимерных молекул перекиси фталоила и скорость образования этих активных частиц должна быть пропорциональна количеству инициатора.

В настоящее время мы не располагаем данными о кинетике термической деструкции полимерных перекисей, однако по аналогии с кинетикой и механизмом разложения изученных классов полимерных соединений следует ожидать, что на первых стадиях деструкции скорость реакции

будет наибольшей, так как при этом в перекиси разрушаются наиболее слабые связи. На последующих стадиях будут разрываться более прочные связи и поэтому будет происходить замедление процесса разложения.

Подобным же образом должна меняться во времени и скорость инициирования полимеризационного процесса, возбуждаемого продуктами деструкции полимерной перекиси. По-видимому, эта особенность механизма термического разложения полимерных перекисей по сравнению с низкомолекулярными инициаторами является одной из причин замедления полимеризационного процесса по мере его протекания и возрастания молекулярного веса полимеров с увеличением глубины полимеризации.

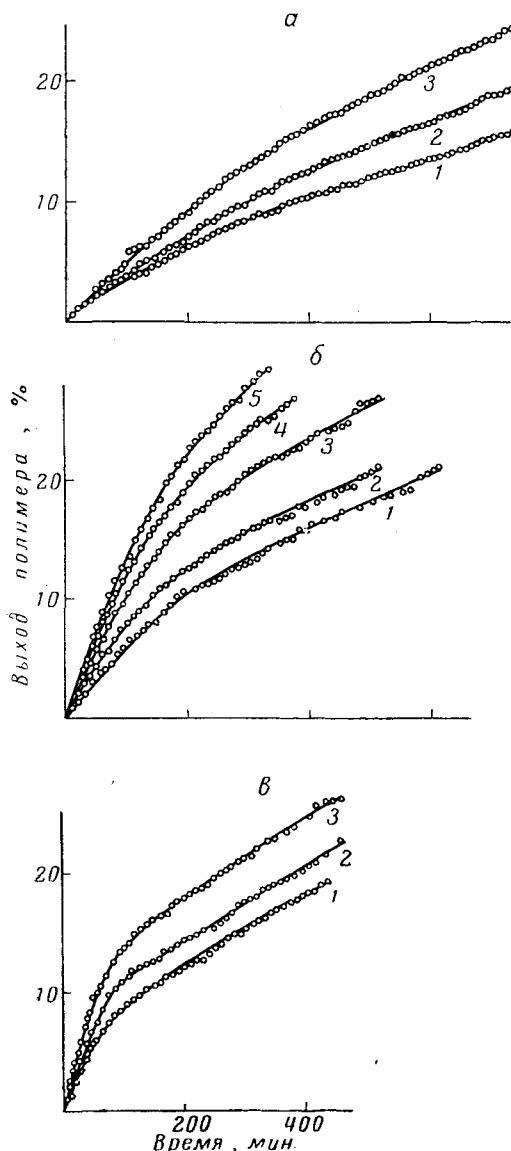
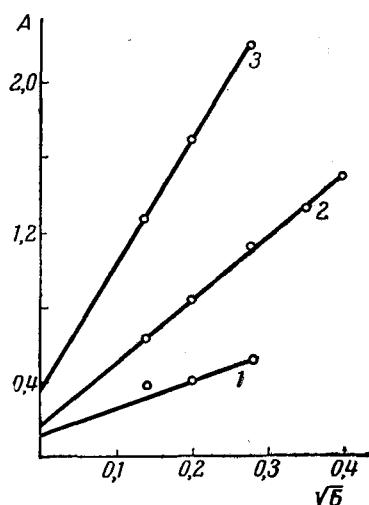


Рис. 1. Зависимость выхода полистирола от продолжительности полимеризации:

а — при 75°; б — при 85°; в — при 95°. Содержание перекиси фталоила в реакционной смеси (%): 1—0,2; 2—0,4; 3—0,8; 4—1,2; 5—1,6

Рис. 2. Влияние содержания перекиси фталоила на начальную скорость полимеризации стирола:

A — выход полимера, %/мин.; *B* — количество перекиси фталоила. 1 — 75°; 2 — 85°; 3 — 95°



от 75 до 95° суммарная энергия активации полимеризации стирола в массе оказалась равной $18,1 \pm 0,5$ ккал/моль; величина энергии активации не зависит от весового количества полимерной перекиси в реакционной смеси.

Из приведенных выше данных о зависимости скорости полимеризации от содержания перекиси следует, что обрыв полимерных цепей при инициировании процесса перекисью фталоила происходит в результате взаимодействия радикалов. Для этого случая эффективная (суммарная) величина энергии активации процесса полимеризации связана с энергиями активации реакций инициирования, роста и обрыва цепей следующим соотношением [6]:

$$E = \frac{1}{2} E_{\text{ин}} + (E_p - \frac{1}{2} E_0).$$

Если принять во внимание, что численное значение ($E_p - \frac{1}{2} E_0$) для реакции полимеризации стирола в массе равно 6,5 ккал/моль, то для энергии активации инициирования получаем значение 23,2 ккал/моль. Эта величина на 6,4 ккал/моль меньше энергии активации инициирования полимеризации стирола перекисью бензоила. В то же время скорость полимеризации в случае инициирования реакции перекисью фталоила ниже, чем в случае перекиси бензоила. Это, по-видимому, обусловлено тем, что перекись фталоила нерастворима в мономере и поэтому обладает низкой эффективностью инициирования.

Проведенные нами наблюдения показали, что в ряде случаев в полимеризационной системе происходит выделение газообразных продуктов разложения перекиси фталоила, что может служить признаком малоэффективного (для инициирования полимеризации) процесса распада перекиси.

Определение характеристической вязкости полимеров показало, что по мере протекания полимеризации присходит постепенное возрастание степени полимеризации (табл. 1).

Таблица 1
Влияние времени полимеризации стирола при 75° на характеристическую вязкость полистирола

Концентрация перекиси фталоила в реакционной смеси, %	Время полимеризации, часы	Нагревание полимера при 100°, часы	Характеристическая вязкость полимера	Концентрация перекиси фталоила в реакционной смеси, %	Время полимеризации, часы	Нагревание полимера при 100°, часы	Характеристическая вязкость полимера
0,8	5	—	0,61	1,6	34	—	1,33
0,8	7	—	0,82	0,4	34	3	1,42
0,4	34	—	1,46	1,6	34	3	1,15

Это явление было замечено раньше и, как отмечалось выше, описано в литературе. Степень полимеризации стирола зависит также от количества перекиси фталоила, вводимой в реакционную систему. В табл. 2

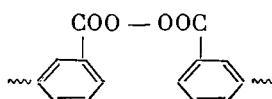
Таблица 2
Зависимость характеристической вязкости полистирола от концентрации перекиси фталоила

Концентрация инициатора в реакционной смеси, %	Температура полимеризации, °С	Глубина полимеризации, %	Характеристическая вязкость полистирола	Концентрация инициатора в реакционной смеси, %	Температура полимеризации, °С	Глубина полимеризации, %	Характеристическая вязкость полистирола
0,2	75	16,1	1,70	1,2	85	26,8	0,96
0,4	75	19,8	1,28	1,6	85	29,3	1,00
0,8	75	24,4	0,92	0,2	95	19,4	1,40
0,2	85	21,2	1,58	0,4	95	23,0	1,32
0,4	85	21,2	1,31	0,8	95	26,8	1,14
0,8	85	26,9	1,10				

приведены результаты определения характеристической вязкости продуктов полимеризации, полученных при различной концентрации инициа-

тора. Как видно из табл. 2, при различных температурах реакции полимеризации наблюдается закономерное уменьшение характеристической вязкости в результате увеличения количества перекиси фталоила в реакционной смеси. Это согласуется с описанными выше экспериментальными данными и обусловлено возрастанием скорости образования свободных радикалов, инициирующих полимеризацию при увеличении содержания перекиси.

В процессе полимеризации стирола под действием перекиси фталоила количество инициатора, образующего отдельную твердую фазу, сравнительно быстро уменьшается. Через некоторое время после начала полимеризационного процесса реакционная смесь становится однородной. После исчезновения твердой фазы инициатора реакция полимеризации не прекращается. Данное явление объясняется тем, что при деструкции, очевидно, образуются осколки полимерной молекулы перекиси фталоила, в составе которых остаются перекисные связи. В ходе полимеризации возможно разложение этих осколков (в результате разрыва оставшихся кислородных связей) и инициирование образовавшимися радикалами реакции полимеризации. При полимеризации стирола под действием перекиси фталоила возможно образование полимерных продуктов, в состав молекул которых будут входить перекисные группировки



Такие молекулы будут термически менее устойчивы по сравнению с молекулами, не содержащими О — О-связей, и могут при определенных условиях расщепляться.

Нами были проведены опыты по исследованию влияния нагревания на молекулярный вес полистирола, полученного под действием перекиси фталоила. Образцы полистирола, полученные в результате 34-часовой полимеризации при 75°, выдерживали при 100° в течение 3 час.

В табл. 1 представлены результаты измерения характеристической вязкости полистирола до и после нагревания. Как видно из табл. 1, выдерживание полимера при 100° в течение 3 час. ведет к снижению характеристической вязкости, что свидетельствует о деструкции, прошедшее при нагревании полимера. Поскольку температура опыта была невысокой, следует допустить, что в полимерных цепях имелись непрочные связи. Такими связями, по нашим представлениям, могут быть перекисные связи. Так как изменение характеристической вязкости полимера в результате нагревания невысоко, следует допустить, что молекул с перекисными связями в полимерной цепи образуется при полимеризации сравнительно немного.

Были проведены опыты по полимеризации стирола в присутствии водной фазы. Инициатор, нерастворимый как в мономере, так и в воде, распределялся на границе раздела фаз и стабилизировал образующуюся при перемешивании эмульсию типа «масло в воде». В присутствии воды полимеризационный процесс идет преимущественно в водной фазе, причем образуется тонкая дисперсия полимера в воде (латекс). Понижение температуры в процессе полимеризации приводит к относительному уменьшению образования полимера в водной фазе.

Таким образом, при термической деструкции перекиси фталоила образуются активные частицы, лучше растворимые в воде, чем в стироле, и инициирующие реакцию полимеризации в водном растворе. Образования латекса можно избежать, если полимеризацию вначале до исчезновения твердого инициатора проводить в чистом мономере и только потом ввести водную фазу.

Выводы

1. На основании полученных кинетических данных о полимеризации стирола в массе под действием перекиси фталоила установлено, что, несмотря на нерастворимость инициатора в мономере, скорость полимеризации линейно зависит от квадратного корня из количества взятой перекиси.

2. Вычислены значения эффективной (суммарной) энергии активации полимеризации и энергии активации инициирования перекисью фталоила, которые соответственно равны $18,1 \pm 0,5$ и $23,2 \text{ ккал/моль}$.

3. Установлено, что при увеличении содержания перекиси фталоила в реакционной смеси происходит понижение степени полимеризации. Степень полимеризации растет по мере увеличения глубины полимеризации; допускается, что это обусловлено в значительной степени уменьшением содержания перекиси в ходе реакции полимеризации.

Львовский государственный университет
им. Ивана Франко

Поступила в редакцию
5 VII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Bay er, V. Vil a ger, Ber., 34, 762, 1901.
2. H. Y. Sh ah, F. L eonard, A. V. T obo lsk y, J. Polymer Sci., 7, 537, 1951.
3. H. R esch man, Z. V an ino, Ber., 27, 1511, 1894.
4. B. B. K orsh ak, C. B. P ogo zh in, T. A. M ak a rov a, Izv. AН ССРР, Отд. хим. н., 1958, 1482.
5. B. Z im m, J. V rag g, J. Polymer Sci., 9, 476, 1952.
6. X. C. B a g d a s a r'yan, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН ССРР, М., 1959, стр. 14.

POLYMERIZATION KINETICS OF STYRENE IN THE PRESENCE OF PHTHALOYL PEROXIDE

N. S. Tsretkov

S u m m a r y

The dependence of the bulk polymerization rate of styrene on the phthaloyl peroxide content of the reaction mixture and on the temperature has been investigated. The experimental data have revealed that despite the insolubility of phthaloyl peroxide in the monomer a linear relation exists between the polymerization rate and the square root of the amount of the initiator. A rise in temperature causes a regular increase in the rate of the polymerization reaction. The effective activation energy of styrene polymerization and the activation energy of the initiation reaction have been calculated. The numerical values were found to be 18.1 ± 0.5 and 23.2 kcal/mole respectively.