

541.64

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ
ПОЛИМЕРНОЙ ПЕРЕКИСИ АДИПИНИЛА

Н. С. Цветков, М. Б. Фагараш

Из хлорангидридов фталевой и терефталевой кислот могут быть получены перекиси полимерной структуры. При использовании этих соединений в качестве инициаторов радикальной полимеризации можно получать полимеры с более высоким молекулярным весом по сравнению с продуктами обычной радикальной полимеризации. Реакция полимеризации идет по сложному механизму, особенности которого еще недостаточно изучены [1].

Если полимеризационный процесс проводится в сравнительно мягких условиях, то можно синтезировать полимеры, в состав молекул которых будут входить более или менее крупные осколки молекулы инициатора, содержащие перекисные группировки. Такие полимеры будут обладать пониженней термической устойчивостью и могут при соответствующих условиях расщепляться с образованием полимерных радикалов. Это позволило Сметсу и Вудварду [2] использовать продукты полимеризации стирола, полученные в присутствии полимерной перекиси фталоила, для синтеза блок-сополимеров.

Из вышеуказанного следует, что применение полимерных перекисей данного типа в качестве инициаторов реакции полимеризации имеет определенный теоретический интерес и практическое значение. К сожалению, в литературе описаны как инициаторы реакции полимеризации только перекиси фталевой и терефталевой кислот. Полимеризация непредельных углеводородов под действием этих соединений идет с приемлемой скоростью лишь при сравнительно высоких температурах, что ограничивает применение их в качестве инициаторов. Для дальнейшего изучения особенностей полимеризации в присутствии полимерных перекисей представлялось целесообразным применить в качестве инициаторов более широкий круг полимерных перекисных соединений. С этой целью нами были получены полимерные перекиси различных двухосновных кислот алифатического ряда.

В настоящей работе описывается полимерная перекись адициновой кислоты (ПА) и приводятся экспериментальные данные о кинетике ее термического разложения и об использовании ее в качестве инициатора полимеризации стирола в массе.

Экспериментальная часть

Хлорангидрид адициновой кислоты получали взаимодействием адициновой кислоты марки «Ч» с техническим хлористым тионилом, который перед употреблением дважды перегоняли при 76—78°. Другие использованные в данной работе материалы и реактивы описаны ранее [1].

Синтез перекиси адициновой кислоты проводили по методике Пехмана и Ванино [3]. Процесс получения полимерной перекиси представлял собой реакцию межфазной поликонденсации, так как исходные вещества (хлорангидрид и перекись натрия)

составляют отдельные фазы реакционной системы и взаимодействие между ними проходит на границе раздела фаз, причем продукт поликонденсации образует новую фазу. Реакция межфазной поликонденсации позволяет получать полимеры с более высоким молекулярным весом (по сравнению с поликонденсацией в гомогенном растворе) и не требует строгого сохранения эквивалентности между функциональными группами сополимеров. Последнее обстоятельство в данном случае очень важно, поскольку всегда имеет место частичный гидролиз хлорангидрида кислоты.

Хлорангидрид адипиновой кислоты растворяли в 3—5-кратном объеме бензола и перед смешением растворы перекиси натрия и хлорангидрида охлаждали в ледяной воде. После слияния растворов компонентов реакционную смесь энергично перемешивали в течение 30 мин.; за это время получение полимерной перекиси заканчивалось. Образование ПА происходило без заметного разогревания реакционной смеси. ПА образует белую рыхлую массу, смоченную бензолом; ее отфильтровывали на воронке Бюхнера, тщательно промывали поочередно водой, спиртом и эфиром (во всех случаях — до отрицательной реакции при пробе с йодистым калием). Промытую таким образом перекись переносили на фильтровальную бумагу и высушивали при комнатной температуре.

ПА представлял собой белый легкий порошок, нерастворимый в обычных органических растворителях и в воде. Водные растворы щелочи гидролизуют перекись. В свежеприготовленной ПА содержание активного кислорода в расчете на группу $\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COO}$ составляет 89,2%. При работе с ПА необходимо соблюдать меры предосторожности, так как иногда от легкого трения или удара перекись сильно взрывается. При хранении при комнатной температуре ПА постепенно разлагается с образованием адипиновой кислоты. В случае быстрого нагревания ПА взрывается при 110—116°. Таким образом, свойства ПА напоминают свойства полимерной перекиси фталоила.

Кинетические опыты по термическому разложению ПА проводили при 65, 70 и 75° в запаянных стеклянных ампулах в среде бензола (0,05 г перекиси на 5 мл бензола). Выбор бензола в качестве среды для термического разложения ПА обусловлен его малой реакционной способностью со свободными радикалами. Перед запаиванием ампул реакционное пространство продували очищенным азотом. Серию ампул помешали в водяной термостат, из которого через определенные промежутки времени ампулы поочередно вынимали, быстро охлаждали и определяли содержание неразложившейся перекиси в реакционной смеси. Концентрацию ПА определяли по методике Кокатнура и Эллинга [4].

Термическое разложение ПА сопровождается образованием углекислого газа, поэтому при вскрытии ампул происходит «выхлоп» большей или меньшей силы, в зависимости от количества разложившейся перекиси.

Примененная в настоящей работе методика и экспериментальная установка для полимеризации описаны ранее [1]. Коэффициент полимеризации стирола рассчитывали по уравнению $\bar{P} = 1606 [\eta]^{1.37}$ [5].

Экспериментальные данные и их обсуждение

Результаты кинетического исследования термического разложения ПА в присутствии бензола представлены на рис. 1. Полученные данные показывают, что распад ПА в интервале от 65 до 75° идет с постоянной скоростью, о чем свидетельствует линейное уменьшение концентрации перекиси во времени. Однако к концу реакции разложения наблюдается некоторое замедление процесса.

Термический распад ПА с постоянной скоростью в гетерогенной системе возможен в двух случаях. Во-первых, когда разложение идет в бензольном растворе и уменьшение количества ПА в результате распада восполняется за счет растворения осадка и концентрация ПА в растворе остается постоянной. Во-вторых, когда общая скорость процесса в гетерогенной системе определяется скоростью растворения осадка. В обоих случаях к концу процесса термического разложения должно наблюдаться понижение скорости реакции в результате значительного уменьшения количества осадка перекиси.

Применительно к термическому распаду ПА постоянство скорости реакции можно объяснить тем, что процесс идет в бензольном растворе и убыль концентрации ПА пополняется в результате растворения твердого вещества. Подтверждением этого являются сравнительно высокие значения температурных коэффициентов скорости распада ПА (5—25%/град), которые для диффузионных процессов составляют в среднем 1—3%/град.

Исходя из полученных кинетических данных о термическом распаде ПА в бензольном растворе, можно было ожидать, что полимеризация

стирола в присутствии этого инициатора не будет зависеть от концентрации перекиси в реакционной смеси. Однако проведенные опыты не подтвердили этого.

На рис. 2 представлены результаты кинетических измерений процесса полимеризации стирола в массе в присутствии ПА как инициатора. Полученные данные показывают, что в начальный период, по мере протекания полимеризации, наблюдается повышение ее скорости при всех исследованных концентрациях ПА. Из сравнения кинетических кривых видно, что

возрастание скорости полимеризации происходит с увеличением концентрации инициатора и с повышением температуры. По наклону прямолинейных участков кинетических кривых рассчитаны скорости полимеризации и построен график зависимости их от корня квадратного из концентрации ПА (рис. 3). Линейный характер зависимости между скоростью полимеризации и корнем квадратным из концентрации инициатора обычно наблюдается при использовании для инициирования полимеризации растворимых веществ и при условии, когда обрыв растущих полимерных цепей происходит в результате рекомбинации и диспропорционирования радикалов. В данном случае инициатор на первых стадиях полимеризации нерастворим в мономере и образует отдельную фазу.

Зависимость скорости полимеризации от количества взятой ПА наблюдается потому, что в мономерной фазе не образуется

насыщенного раствора инициатора. Наблюдения показывают, что по мере прохождения полимеризации инициатор растворяется в мономере, причем скорость полимеризации постепенно возрастает. Растворение твердой перекиси в мономере, очевидно, происходит потому, что в ходе полимеризации образуются молекулы, в состав которых входят блоки из полимерной перекиси и полистирола. Растворимость таких соединений в стироле будет значительно выше, чем полимерной ПА. При этом инициирование полимеризации может происходить в объеме мономера под действием растворенной в нем ПА и «смешанных» молекул перекиси и полистирола. При наличии твердой фазы инициатора реакция инициирования может также возбуждаться на поверхности частиц ПА. Подтверждением описанного механизма инициирования служит то, что после полного исчезновения твердой фазы инициатора полимеризация не прекращается, а в молекулах полимера, полученного в присутствии полимерной перекиси, имеются перекисные группировки.

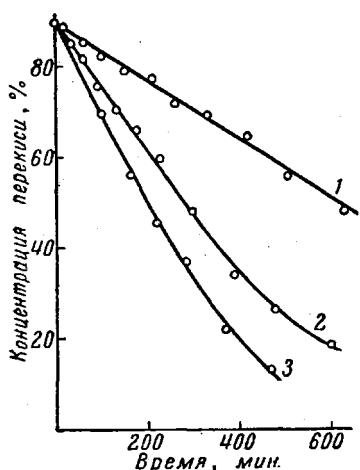
Рис. 1. Изменение содержания ПА в реакционной смеси в зависимости от продолжительности термического разложения:

1 — 65°; 2 — 70°; 3 — 75°

насыщенного раствора инициатора. При наличии твердой фазы инициатора реакция инициирования может также возбуждаться на поверхности частиц ПА. Подтверждением описанного механизма инициирования служит то, что после полного исчезновения твердой фазы инициатора полимеризация не прекращается, а в молекулах полимера, полученного в присутствии полимерной перекиси, имеются перекисные группировки.

На рис. 4 показана зависимость логарифма скорости полимеризации от обратной температуры для различных концентраций ПА. В пределах ошибки опыта наклон прямых во всех случаях одинаковый. Из этого следует, что эффективная энергия активации полимеризации не зависит от количества взятой ПА. В интервале температур 65—75° рассчитана эффективная (суммарная) энергия активации стирола в массе, численное значение которой оказалось равным $28,1 \pm 1,2$ ккал/моль. Ранее [1] была определена эффективная энергия активации полимеризации стирола в массе под действием полимерной перекиси фталоила. Численное значение ее равно $18,1 \pm 0,5$ ккал/моль, в то время как скорость полимеризации в присутствии перекиси фталоила оказалась значительно ниже.

Определение характеристической вязкости полистирола показало, что



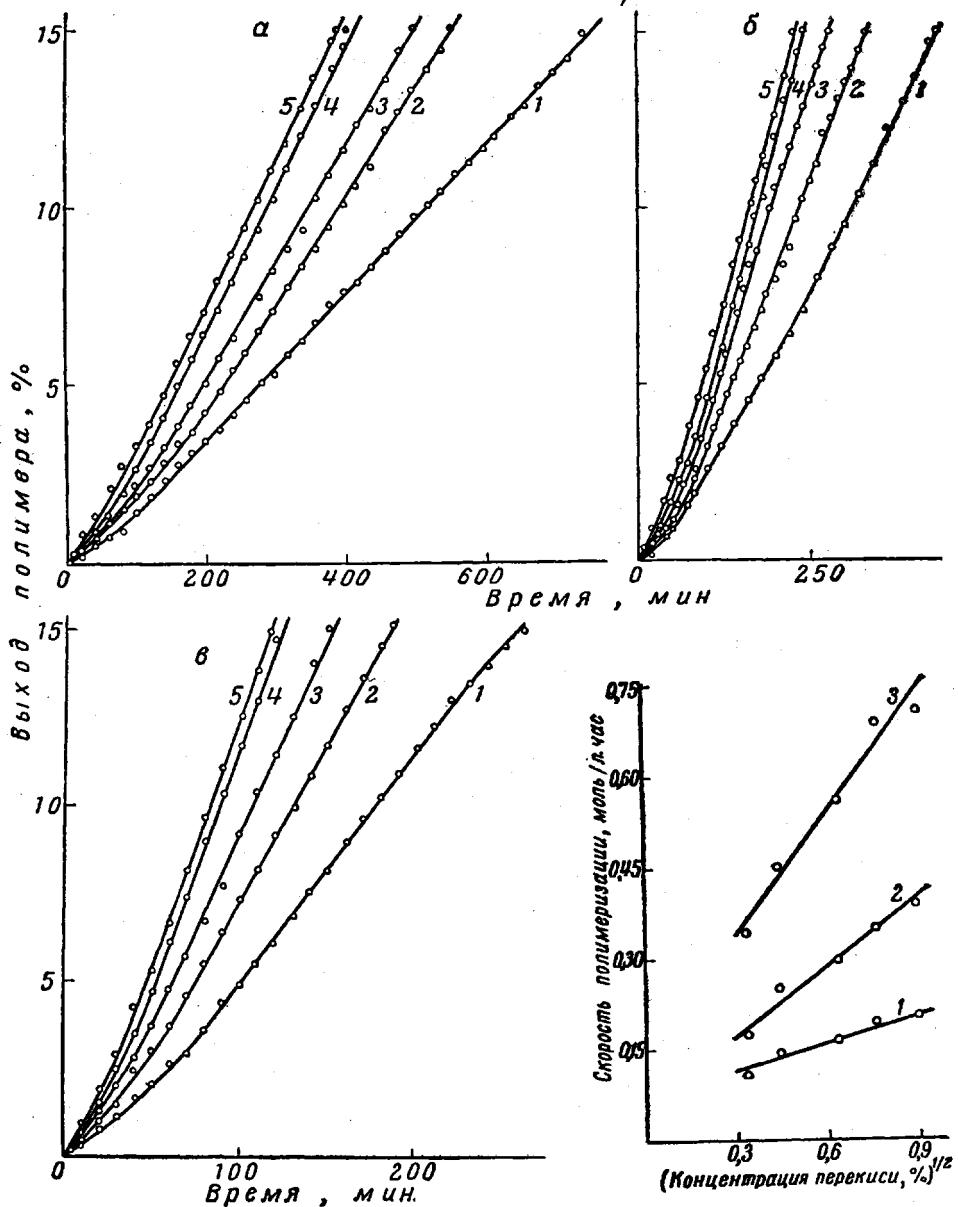


Рис. 2

Рис. 2. Выход полистирола в зависимости от продолжительности полимеризации. Концентрация ПА, %: 1 — 0,1; 2 — 0,2; 3 — 0,4; 4 — 0,6; 5 — 0,8. Температура полимеризации, °С: а — 65; б — 70; в — 75.

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора:

1 — 65°; 2 — 70°; 3 — 75°

коэффициент полимеризации стирола закономерно понижается по мере увеличения содержания ПА в реакционной смеси и при повышении температуры. Полученные данные представлены в таблице.

Влияние скорости полимеризации на коэффициент полимеризации показано на рис. 5. Зависимость величины, обратной коэффициенту полимеризации, от скорости полимеризации может быть выражена уравнением

$1/P = bV_{\text{пол}} + a$, где a и b — коэффициенты, численное значение которых для полимеризации при 65, 70 и 75° соответственно равно $0,7 \cdot 10^{-5}$ и $26,68 \cdot 10^{-4}$; $4,1 \cdot 10^{-5}$ и $17,09 \cdot 10^{-4}$; $6,4 \cdot 10^{-6}$ и $12,63 \cdot 10^{-4}$.

Полученное эмпирическое уравнение может быть выведено из общего уравнения для реакции полимеризации, когда инициирование процесса осуществляется монорадикалами. Из этого следует, что на начальной стадии полимеризации стирола под действием ПА процесс протекает по моно-

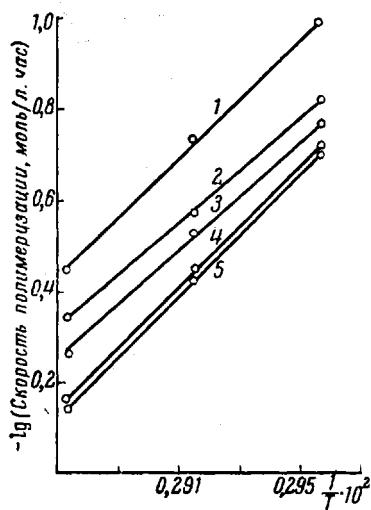


Рис. 4. Влияние температуры на скорость полимеризации стирола.

Концентрация ПА, %: 1 — 0,1; 2 — 0,2; 3 — 0,4; 4 — 0,6; 5 — 0,8

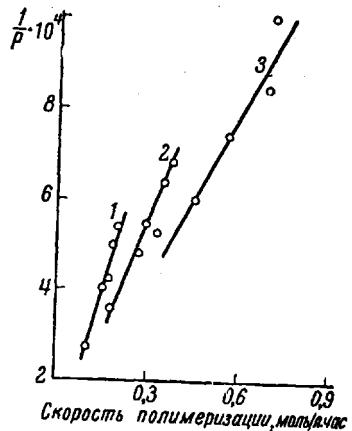


Рис. 5. Зависимость между скоростью и коэффициентом полимеризации стирола:

1 — 65°; 2 — 70°; 3 — 75°

радикальному механизму. Увеличение молекулярного веса полимера с глубиной полимеризации в случае инициирования процесса полимерной перекисью, очевидно, обусловлено в определенной мере влиянием полимерного продукта реакции полимеризации.

Зависимость коэффициента полимеризации стирола от концентрации перекиси адицинила

Температура, °C	Концентрация перекиси, %	Коэффициент полимеризации стирола	Температура, °C	Концентрация перекиси, %	Коэффициент полимеризации стирола	Температура, °C	Концентрация перекиси, %	Коэффициент полимеризации стирола
65	0,1	3621	70	0,1	2722	75	0,1	1875
65	0,2	2472	70	0,2	2084	75	0,2	1668
65	0,4	2397	70	0,4	1830	75	0,4	1349
65	0,6	1991	70	0,6	1562	75	0,6	1188
65	0,8	1830	70	0,8	1480	75	0,8	946

Выводы

1. Синтезирована полимерная перекись адицинила.
2. Изучалась кинетика термического разложения перекиси в бензоле. Установлено, что распад перекиси происходит в растворе и описывается уравнением нулевого порядка.

3. Скорость полимеризации стирола в массе под действием перекиси адицинила линейно зависит от корня квадратного из концентрации инициатора. Установлена также линейная зависимость между обратной величиной коэффициента полимеризации и скоростью полимеризации.

4. Рассчитана эффективная энергия полимеризации.
5. Даётся объяснение механизма реакции инициирования полимеризации стирола в присутствии перекиси адипинила.

Львовский ордена Ленина
Государственный университет
им. Ивана Франко

Поступила в редакцию
11 XII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Цветков, Высокомолек. соед., **3**, 408, 1961.
2. G. Smets, A. E. Woodward, J. Polymer Sci., **14**, 126, 1954.
3. H. Pechmann, Z. Vanino, Ber., **27**, 1511, 1894.
4. V. R. Kokatnur, M. Jelling, J. Amer. Chem. Soc., **63**, 1432, 1941.
5. F. R. Mayo, R. A. Gregg, M. S. Matheson, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1691, 1951.

POLYMERIZATION OF STYRENE INDUCED BY POLYMERIC ADIPINYL PEROXIDE

N. S. Tsvetkov, M. B. Fagarash

Summary

Polymeric adipinyl peroxide (AP) has been synthesized. This is a white, light powder, not noticeably soluble in ordinary organic solvents or water and readily exploded by friction, impact or heat. The thermal degradation kinetics of AP in benzene solution at 65, 70 and 75° have been investigated. The reaction obeys zero order kinetics. The bulk polymerization of styrene in the presence of AP has been studied. The reaction has been shown to proceed according to the monoradical mechanism in the initial stage. The overall activation energy of the polymerization reaction was calculated to be 28.1 ± 1.2 kcal/mole.