

УДК 542.952.6+678.746.22

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА,
ИНИЦИИРОВАННОЙ ТРЕТИЧНЫМИ БУТИЛОВЫМИ ПЕРЭФИРАМИ*Г. А. Носаев, Т. В. Рейзвих*

Предыдущими работами [1, 2] было показано, что при применении третичных бутиловых перэфиров в качестве инициаторов полимеризации стирола наблюдается значительное повышение молекулярного веса образующихся полимеров в ходе процесса, в то время как в случае применения диацильных перекисей (перекиси бензоила) такое явление не имеет места. Эти результаты были подтверждены другими исследователями [3]. Однако механизм процесса остается все еще не вполне ясным. Мы полагаем, что для установления его необходимо изучение изменения эффективности инициирования полимеризации стирола данным классом перекисных соединений и связанного с ним изменения молекулярного веса полимеров в ходе полимеризации. Этому и посвящена настоящая работа.

Экспериментальная часть

Исходные материалы. Третичные бутиловые перэфиры были синтезированы* взаимодействием хлорангидридов жирных, жирноароматических и ароматических кислот с гидроперекисью третичного бутила в щелочной среде при 10–20°. Свойства синтезированных перэфиров представлены в таблице, данные о их распаде — в [4].

Стирол, очищенный от гидрохинона, дважды перегоняли в токе очищенного азота; n_{D}^{20} 1,5467; d_4^{20} 0,9060.

Полимеризацию стирола проводили при 90° в ампулах в атмосфере очищенного азота в присутствии 1% перэфира к весу мономера.

Для определения эффективности инициирования полимеризации стирола были применены галоидсодержащие перэфиры. Содержание галоида в тщательно переосажденном полимере определяли по видоизмененному микрометоду Шеннигера, позволяющему находить галоиды в полимерах в малых количествах (0,5–0,01%) **.

Результаты и их обсуждение

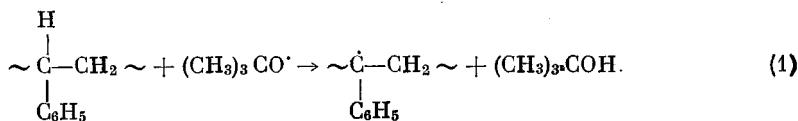
На рис. 1 представлена кинетическая кривая полимеризации стирола супензионным методом в присутствии трет.бутилпер-*n*-хлорбензоата. Такой же вид имеют кинетические кривые полимеризации стирола со всеми другими третичными бутиловыми перэфирами, указанными в таблице.

Из рисунка видно, что заметное ускорение полимеризации стирола начинается при глубине превращения ~50%. Молекулярный вес полученных полимеров резко растет по достижении указанной глубины превращения. При практически полной конверсии мономера молекулярный вес полимера в два раза больше молекулярного веса полимеров, полученных при глубинах превращения мономера до 50% (рис. 2).

* В экспериментальной работе по синтезу перекисей принимала участие О. П. Смирнова.

** Анализы полимера на содержание хлора производили В. А. Баландина, А. П. Николаева и Г. Ф. Комарова, которым авторы приносят сердечную благодарность.

Имеется попытка (3) объяснить рост молекулярного веса при полимеризации стирола в присутствии трет.бутилпербензоата и перекиси третичного бутила реакцией переноса цепи полимером за счет образования полимерных радикалов путем отрыва третичных атомов водорода в цепи полистирола трет.бутиксильными радикалами по схеме:



Экспериментальные данные Сметса [5] не подтверждают схему (1). Им было установлено, что метилметакрилат не прививается к полистиролу, если в качестве инициатора применяется перекись третичного бутила.

В связи с полученными нами данными об изменении молекулярного веса полимера интересно было изучить изменение эффективности инициирования в процессе полимеризации стирола. С этой целью определяли содержание хлора, присоединившегося к концам полимерных цепей в виде хлорбензоатных групп (вследствие распада перэфира). Полученные результаты представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, содержание хлора в образующихся очищенных полимерах уменьшается в течение всего процесса полимеризации антиатомно росту молекулярного веса полимера.

Обращает на себя внимание тот факт, что уменьшение содержания хлора в два раза (от исходного в реакционной смеси 0,32%) наблюдается именно при глубине превращения 40%. На стадии завершения полимеризации содержание хлора в полимере в три раза меньше, чем в исходной смеси.

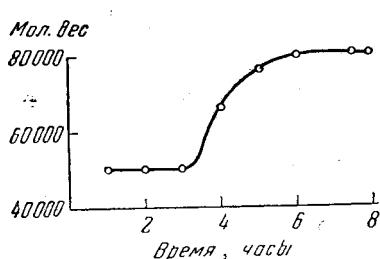


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость молекулярного веса полистирола от глубины полимеризации

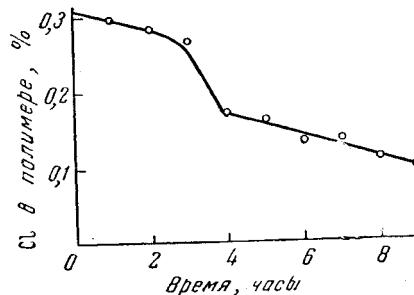


Рис. 3

Рис. 3. Изменение содержания хлора в полистироле в процессе полимеризации

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что эффективность инициирования (количество присоединившихся бензоатных радикалов к полимерным цепям) с увеличением глубины превращения стирола уменьшается. Так, отношение количества хлора, присоединившегося

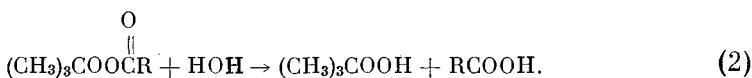
Свойства перэфиров ROO-*t*рет-C₄H₉

Ацильный радикал (R)	Выход перэфира, %	Элементарный состав, %						Мол. вес		n_D^{20}	d_4^{20}	Т. пл., °C			
		С		Н		галоид		вычислено	найдено						
		вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено								
CH ₂ ClCO —	69,67	43,24	43,14	6,62	6,68	21,32	21,41	166,5	164	1,4366	1,1081	—			
CH ₃ OCO —	96,67	48,65	47,96	8,11	8,41	—	—	148,0	145	1,4014	1,0102	—			
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CO —	77,75	70,58	69,85	11,76	11,45	—	—	272,0	275	1,4398	0,8903	—			
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CO —	64,48	74,16	74,50	12,35	12,20	—	—	356,0	352	—	—	15			
Cl  CO —	83,05	57,76	57,75	5,68	5,70	15,55	15,55	228,5	228,2	—	—	40			
 CO —	84,52	57,76	56,80	5,68	5,35	15,55	15,65	228,5	224,5	1,5160	1,2588	—			
 CO —	90,12	55,48	55,10	5,45	5,40	—	—	239,0	243,7	—	—	56			
 CH = CHCO —	85,35	70,91	70,00	7,27	7,50	—	—	220	212,2	1,5361	1,0355	—			
 CH ₂ CH=CO —	72,50	70,27	70,13	8,10	8,46	—	—	222	223	1,4907	1,1005	—			
 CO —	88,12	48,35	48,15	4,76	4,73	29,30	29,30	273	274	1,5268	1,3227	—			
 CO —	85,10	64,28	64,48	7,14	7,19	—	—	224	226,2	1,5094	1,0685	—			
Br  CO —	64,15	48,35	48,12	4,76	4,50	29,30	29,30	279	274	—	—	43			

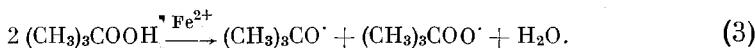
к полимеру, к его количеству в исходной реакционной смеси в начальный период составляет 0,8, при глубине полимеризации 50% — 0,5, на конечной стадии — 0,3 (рис. 3).

Нам представляется наиболее вероятным следующее объяснение полученных результатов. Первичные перекисные радикалы взаимодействуют со стиролом в основном в начальный период полимеризации (до конверсии 40%). В дальнейшем, при большей глубине полимеризации и значительно большей вязкости среды, вследствие усиления влияния клеточного эффекта, образующиеся перекисные радикалы в большей степени, чем в начальный период, начинают рекомбинировать и, следовательно, выбывать из сферы реакции полимеризации. Главную роль при росте полимерной цепи начинают играть полимерные радикалы. Происходит удвоение молекулярного веса полимера на этой стадии полимеризации (рис. 2). Повышение молекулярного веса полимера соответствует ход кривой полимеризации (рис. 1) — некоторое ускорение полимеризации после достижения 50% превращения стирола.

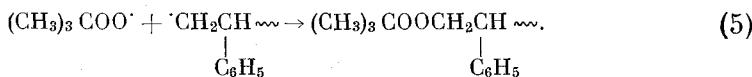
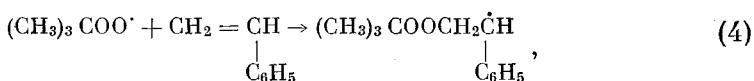
Такие особенности полимеризации стирола в присутствии третичных бутиловых пероксидов можно объяснить особой природой и поведением образующихся полимерных радикалов, особенно при большой глубине превращения. При полимеризации в водной суспензии при сравнительно высокой температуре (90°) наряду с бутоксильными радикалами образуется также гидроперекись третичного бутила вследствие гидролиза пероксида:



Гидроперекись третичного бутила в присутствии солей железа (следы их находятся в дистиллированной воде) распадается следующим образом [6]:

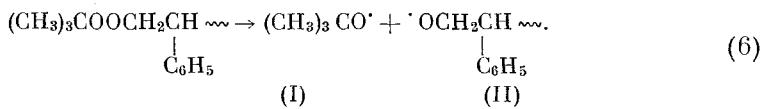


Образующиеся радикалы при полимеризации стирола вступают в реакцию по схемам:



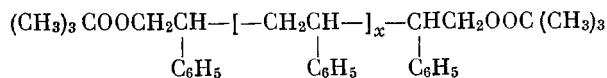
Таким образом, образующийся полимер содержит на концах цепей перекисные алкильные группы. Наличие их в тщательно переосажденном полистироле, полученном в присутствии гидроперекиси третичного бутила, убедительно показал Керн с сотрудниками [7], а также Сметс [8].

Такие своего рода полимерные смешанные диалкильные перекиси расходятся в свою очередь на соответствующие радикалы по схеме:



Образующиеся макрооксирадикалы II продолжают рост полимерной цепи, повышая молекулярный вес полимера, а микробутоксильные радикалы I начинают новую цепь из оставшегося мономера.

В случае рекомбинации перекисных макрорадикалов с образованием цепей с перекисными группами на концах:



и последующего распада последних имеет место бирадикальный механизм, вызывающий рост цепи в обе стороны и, следовательно, значительное повышение молекулярного веса полимера.

Таким образом, можно считать, что при инициировании полимеризации стирола третичными бутиловыми перэфирами происходит своего рода блок-сополимеризация, сопровождающаяся непрерывным ростом молекулярного веса полимера при средних и больших глубинах превращения.

Выводы

1. Изучена полимеризация стирола в присутствии третичных бутиловых перэфиров в качестве инициаторов.
2. Дано объяснение особенностей кинетики полимеризации и роста молекулярного веса полимеров в ходе реакции.

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию
9 XII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Голубева, Г. А. Носаев, Пласт. массы, 1961, № 1, 3.
2. Г. А. Носаев, Р. Н. Степанова, О. П. Самарина, Пласт. массы, 1961, № 7, 8.
3. С. С. Иванчев, А. И. Юрченко, Н. И. Соломенко, Докл. АН СССР, 140, 1079, 1961.
4. Г. А. Носаев, Р. Н. Степанова, Пласт. массы, 1963, № 3, 7.
5. G. Smets, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7—8, 186.
6. C. S. Marvel, R. D. Rands, J. Amer. Chem. Soc., 72, 2642, 1950; M. S. Kharasch, B. Pauson, W. Nudenberg, J. Organ. Chem., 18, 322, 1953.
7. W. Kern, M. A. Achon, G. Khröder, R. Schulz, Z. Elektrochem., 60, 309, 1956.
8. G. Smets, Pure and Appl. Chem., 4, 287, 1962.

TERT. BUTYL PERESTER INITIATED STYRENE POLYMERIZATION

G. A. Nosaev, T. V. Reizvikh

Summary

The change in molecular weight of polystyrene, obtained in the presence of tert.butyl peresters, on the degree of polymerization has been investigated. It has been shown that there is a sharp rise in molecular weight of the polymer when 50% conversion is reached and at that point an appreciable rise in the reaction rate also takes place. In view of this the change in initiating efficiency in the course of the reaction in the presence of chlorine-containing peresters has been determined. It turned out that the initiating coefficient diminishes by 0,8 at the initial stage of polymerization to 0,3 at the final stage. On the basis of the experimental data an explanation has been given of the peculiarities of the kinetics of styrene polymerization as initiated by tert.butyl peresters and the associated changes in molecular weight of the resultant polymers.