

УДК 542.952.6+678.746.22

**ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ ПЕРЕКИСИ СЕБАЦИНОВОЙ
КИСЛОТЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛИСТИРОЛА
И БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ**

Н. С. Цветков, Р. Ф. Марковская

При использовании полимерных перекисей фталила и терефталата [1] в качестве инициаторов полимеризации стирола в массе было установлено, что коэффициент полимеризации в большой мере зависит от глубины превращения, а получаемые полимеры имеют в своем составе перекисные группы. Применение полимерных перекисей позволяет получать при соответствующих скоростях реакции полимеры с более высоким молекулярным весом по сравнению с продуктами обычной полимеризации. Наличие перекисных групп в молекулах полистирола было использовано для синтеза блок-сополимеров [2].

Исследование полимеризации мономеров под действием полимерных перекисей двухосновных органических кислот до сих пор посвящено немного работ. Остаются мало изученными глубокая полимеризация в присутствии этих инициаторов и закономерности синтеза блок-сополимеров. Перед нами стояла задача более детально изучить особенности глубокой полимеризации стирола в массе под действием полимерных перекисей двухосновных органических кислот, состав образующихся при этом полимеров и условия протекания реакции сополимеризации полистирола и метилметакрилата.

Полимеризацию стирола. Кинетику полимеризации стирола исследовали дилатометрическим и весовым методами. Характеристика исходных веществ и экспериментальная установка для полимеризации описаны ранее [3]. Применяемая в качестве инициатора полимерная перекись себациновой кислоты содержала 92,6 и 90,8% активного кислорода и имела коэффициенты поликонденсации соответственно 27,0 и 20,7. Коэффициент полимеризации полистирола определяли вискозиметрическим методом и рассчитывали по уравнению $P_n = 1606 \cdot [\eta]^{1,37}$. Кинетику глубокой полимеризации стирола под действием полимерной перекиси себациновой кислоты изучали при 65, 70, 75 и 80°. Процесс проводили в гомогенной системе при концентрациях инициатора от 0,25 до 1%. Некоторые полученные нами данные показаны на рис. 1. Как видно из этого рисунка, полимеризационный процесс на разных глубинах полимеризации идет не с одинаковой скоростью. Характер изменения скорости реакции зависит от содержания инициатора. При концентрации инициатора 0,5% и температуре полимеризации 80° имеет место сильное замедление реакции во времени, что обусловлено сравнительно быстрым расходованием инициатора в ходе полимеризации. В тех случаях, когда концентрация инициатора была еще ниже, а температура полимеризации повышалась до 85—90°, происходило практически полное прекращение реакции еще задолго до исчерпания мономера.

Ранее отмечалось [4], что при инициировании полимеризации полимерными перекисями наблюдается более или менее заметное отклонение порядка реакции полимеризации по инициатору от 0,5. Это обусловлено обрывом растущих полимерных цепей первичными радикалами, образующимися при распаде перекиси. В рассматриваемом случае на начальной стадии полимеризационного процесса скорость реакции в первом приближении может быть описана обычным кинетическим уравнением полиме-

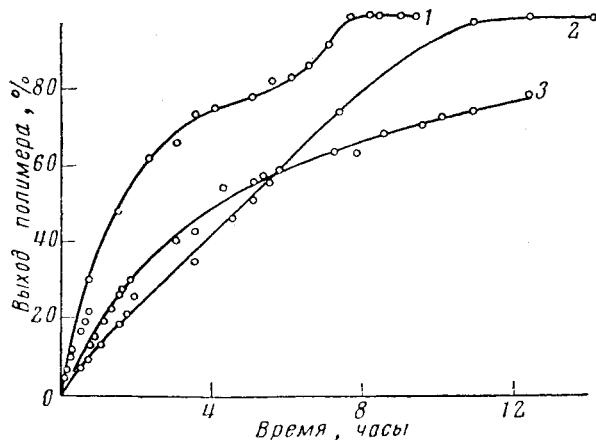


Рис. 1. Зависимость выхода полистирола от времени полимеризации.

Инициатор — полимерная перекись себациновой кислоты. Температура полимеризации 80° . Концентрация инициатора: 1 — 1%; 3 — 0,5%. Температура полимеризации 70° . Концентрация инициатора 1% (2)

ризации. Таким образом, роль первичных радикалов в обрыве растущих полимерных цепей здесь сравнительно невелика. По мере протекания полимеризационного процесса молекулы полимерной перекиси расщепляются и их осколки связываются в результате полимеризации стирола с полимерными цепями. Количество свободной перекиси в реакционной смеси сравнительно быстро убывает. Таким образом, на последующих стадиях полимеризации образование радикалов из свободных молекул полимерной перекиси становится маловероятным. По ходу реакции полимеризации число полимерных молекул увеличивается лишь на начальной стадии; в дальнейшем же оно остается постоянным или даже несколько уменьшается, что видно из табл. 1. Это уменьшение количества полистирольных молекул при высокой глубине полимеризации, очевидно, обусловлено реакцией спшивания молекул полимера.

Следует ожидать, что в процессе полимеризации образуются сложные по своему составу полимерные молекулы, в которых будут чередоваться блоки из полимерной перекиси и полистирола. Состав этих сложных полимерных молекул должен меняться в зависимости от глубины полимеризации. Несомненно, на него будут оказывать также влияние температура и количество введенной в исходную реакционную смесь полимерной перекиси.

Образцы полистирола различной глубины полимеризации, синтезированные при 70 и 80° и концентрации полимерной перекиси себациновой кислоты 0,5 и 1%, растворяли в толуоле (0,5 г полимера и 4,5 мл толуола) и после добавления дезактиватора свободных радикалов нагревали от 2 до 4,5 час. при 100° . При этом было обнаружено, что в течение первых двух часов нагревания коэффициент полимеризации полистирола в ряде случаев заметно изменялся. Дальнейшее выдерживание толуольных рас-

твров полимера при 100° не оказывало сколько-нибудь существенного влияния на молекулярный вес полистирола. Такая сравнительно низкая устойчивость полистирола на начальной стадии его термической обработки, очевидно, должна быть отнесена за счет наличия в полимерных цепях макромолекул перекисных блоков, которые легко разрушаются при нагревании. В результате этого полимерные молекулы распадаются на осколки,

Таблица 1

Зависимость количества образовавшегося полистирола и его среднего коэффициента полимеризации от глубины полимеризации

Время полимеризации, часы	Глубина полимеризации, %	Коэффициент полимеризации		P/P'	Количество образовавшегося полимера в 1 л смеси, ммоли			
		до нагревания, P	после 4,5-часового нагревания при 100° , P'					
Концентрация инициатора * 1%. Температура полимеризации 70°								
1,10	12,6	686	326	2,10	1,52			
1,66	20,9	791	415	1,91	2,19			
3,30	35,0	862	473	1,82	3,36			
4,50	46,6	1007	699	1,44	3,83			
5,50	55,5	1248	889	1,40	3,68			
7,33	74,4	1773	1475	1,20	3,47			
9,83	98,1	2385	1945	1,23	3,41			
12,33	100,0	2045	1822	1,12	4,09			
Концентрация инициатора ** 1%. Температура полимеризации 80°								
0,33	41,4	458	208	2,20	2,04			
0,66	30,3	489	330	1,48	5,08			
1,50	47,2	655	558	1,47	5,91			
2,33	61,4	804	—	—	6,26			
3,00	66,5	958	825	1,46	5,60			
4,00	75,5	1426	—	—	4,34			
5,50	83,0	1784	1619	1,40	3,81			
7,00	92,0	1933	1751	1,10	3,90			
8,08	100,0	2037	—	—	4,02			
9,33	100,0	2066	—	—	3,97			

* Коэффициент поликонденсации перекиси 27,0. ** Коэффициент поликонденсации перекиси 20,7.

которые дезактивируются введенной в раствор добавкой. Полученные количественные данные приведены в табл. 1, откуда видно, что изменение коэффициента полимеризации полистирола в результате нагревания его толуольного раствора при 100° сильно зависит от глубины конверсии стирола, при которой получены образцы. По мере увеличения глубины полимеризации происходит закономерное снижение относительного изменения коэффициента полимеризации P / P' в результате нагревания. Необходимо обратить внимание на то, что величина P / P' также зависит от температуры полимеризации, при которой получен полистирол, и концентрации полимерной перекиси, взятой для инициирования полимеризации. Так, коэффициент полимеризации полистирола, полученного при 80° и 0,5%-ной концентрации полимерной перекиси при высоких глубинах полимеризации, практически не изменяется в результате нагревания его толуольного раствора.

Анализируя полученные экспериментальные данные, можно прийти к выводу, что факторы, благоприятствующие сохранению большого количества перекиси в полистироле (низкая глубина полимеризации, малая температура, высокая концентрация инициатора), обусловливают более сильное понижение коэффициента полимеризации полистирола в результате его термического разложения. Интересно отметить, что малой глубине полимеризации и высокой концентрации инициатора отвечает

уменьшение коэффициента полимеризации полистирола более чем в два раза. Из этого следует, что в полистирольных молекулах может содержаться более одного перекисного блока. При проведении полимеризации стирола перекисные связи в этих блоках разрываются и образуются полимерные радикалы, способные к дальнейшему росту. Большие размеры полимерных радикалов по сравнению с радикалами, возникающими при термическом разложении молекул исходного инициатора, обусловливают их малую подвижность и, следовательно, способствуют образованию более длинных полимерных цепей. Уменьшение константы скорости обрыва полимерных цепей происходит в определенной мере также и в результате увеличения вязкости реакционной среды при высоких глубинах полимеризации. Такое представление о механизме глубокой полимеризации позволяет объяснить закономерное увеличение коэффициента полимеризации стирола по мере протекания полимеризации.

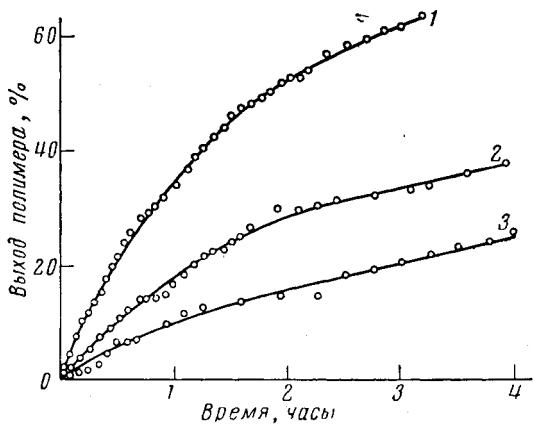


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации метилметакрилата в присутствии полистирола различной глубины полимеризации.

Температура полимеризации 80° . Глубина полимеризации исходного полистирола: 1 — 12,6; 2 — 26,1; 3 — 57,4%

полистирол с различным содержанием в его составе перекисных групп. С этой целью были взяты образцы полистирола, синтезированные при 65° и содержащие инициатора (полимерной перекиси себациновой кислоты) 0,5 %. Время полимеризации стирола равнялось 135, 320 и 640 мин., что соответствовало глубине полимеризации 12,6; 26,1 и 57,4 %. Полистирол очищали от мономера и непрореагировавших молекул полимерной перекиси переосаждением из бензольного раствора спиртом и высушивали до постоянного веса при 25° в вакууме. Сополимеризацию полистирола с MMA осуществляли в бензольном растворе (полистирол : MMA : бензол = 1 : 2 : 3), чтобы по возможности исключить образование привитого сополимера по реакции передачи цепи через полимер. Сополимеризацию проводили при 80° в течение 3 и 6 час. Продукты сополимеризации осаждали спиртом и высушивали до постоянного веса в вакууме при 25° . На рис. 2 показаны кинетические кривые реакции сополимеризации. Как и следовало ожидать, скорость реакции сополимеризации находится в прямой зависимости от условий получения полистирола. Чем меньше глубина конверсии взятого полистирола, т. е. чем больше в его составе перекисных групп, тем выше скорость превращения MMA.

Для установления состава полученного продукта сополимеризации проводили фракционирование [5]. В качестве растворителя использовали смесь бензола и хлорбензола (1 : 1), осадителем служил метанол. Полученные результаты фракционирования представлены в табл. 2. Как видно, в продуктах сополимеризации имеются гомополимеры стирола и MMA и сополимер. Фракционный состав зависит от глубины полимеризации исходного полистирола (т. е. от количества перекисных групп в молекулах полистирола) и от продолжительности сополимеризации.

Полистирол, в молекулах которого имеются перекисные группы, может быть применен для инициирования полимеризации других мономеров с целью получения блок-сополимеров.

Сополимеризация полистирола и метилметакрилата (ММА). Представляло интерес использовать для получения блок-сополимеров по-

Во всех случаях увеличение глубины полимеризации полистирола, взятого для сополимеризации, ведет к повышению выхода гомополимера стирола в конечном продукте. Аналогичным образом влияет время сополимеризации на выход полиметилметакрилата. Наибольший относительный выход сополимера соответствует сополимеризации в течение 3 часов при использовании для инициирования реакции полистирола наименьшей глубины полимеризации.

Таблица 2

Относительный выход блок-сополимера и гомополимеров стирола и ММА при сополимеризации и состав сополимера

Глубина полимеризации исходного полистирола, %	Время сополимеризации, часы	Фракционный состав, %			Весовая доля стирола в сополимере
		полистирол	полиметилметакрилат	сополимер	
12,6	3	13,9	20,5	65,6	0,71
12,6	6	14,8	30,7	54,5	0,58
26,1	3	24,8	21,3	53,9	0,70
26,1	6	18,8	29,5	51,7	0,58
57,4	3	38,4	17,7	43,9	0,58
57,4	6	30,8	22,1	47,0	0,43

Время сополимеризации и глубина полимеризации исходного полистирола оказывают влияние на состав сополимера. В связи с этим определено относительное весовое содержание стирола и ММА в блок-сополимере рефрактометрическим методом [6]. Измерения проводили на интерферометре ИТР-2. Полученные результаты показывают (табл. 2), что применение полистирола меньшей глубины полимеризации приводит к получению сополимеров с большим содержанием стирола. Увеличение времени сополимеризации, наоборот, повышает весовую долю ММА в сополимере. Данные табл. 2 о весовом составе блок-сополимеров объясняются влиянием различного содержания перекисных групп в молекулах исходного полистирола на процесс сополимеризации. Чем ниже глубина полимеризации полистирола, взятого для проведения реакции сополимеризации, тем относительно больше перекиси вводится в реакционную систему. Это повышает скорость инициирования полимеризации ММА и уменьшает длину образующихся блоков полиметилметакрилата в сополимере.

Выводы

1. Проведена глубокая полимеризация стирола в массе под действием полимерной перекиси себациновой кислоты. Установлено, что коэффициент полимеризации стирола закономерно возрастает по мере увеличения глубины полимеризации.

2. На основании измерения коэффициента полимеризации стирола при его термическом разложении при 100° показано, что в состав полимерных молекул входят перекисные группы. Их количество убывает по мере повышения глубины полимеризации стирола, температуры полимеризации и количества взятого для полимеризации инициатора.

3. При термическом разрушении перекисных связей в полистирольных молекулах происходит повторное активирование и рост полимерных цепей. Сравнительно малая подвижность полимерных радикалов, а также высокая вязкость среды, замедляют реакцию обрыва растущих цепей. Это приводит к относительному увеличению длины кинетических цепей по ходу протекания полимеризационного процесса.

4. Изучено влияние условий проведения сополимеризации полистирола и метилметакрилата на выход блок-сополимера и его состав.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Рогожин, Т. А. Макарова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 1482.
 2. G. Smets, A. Woodward, J. Polymer Sci., 14, 126, 1954.
 3. Н. С. Цветков, Высокомолек. соед., 3, 408, 1961.
 4. Н. С. Цветков, Е. С. Беледкая, Л. Н. Бондарчук, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963, стр. 131.
 5. Методы исследования полимеров, ред. П. В. Аллен, Изд. ин. лит., 1961, стр. 308—312, 319—324.
 6. В. Н. Цветков, Ж. эксп. и теорет. физ., 21, 701, 1951.
-

THE UTILIZATION OF THE POLYMERIC PEROXIDE OF SEBACIC ACID IN THE SYNTHESIS OF POLYSTYRENE AND BLOCK COPOLYMERS

N. S. Tsvetkov, R. F. Markovskaya

S u m m a r y

A far going bulk polymerization of styrene catalyzed by the polymeric peroxide of sebacic acid (mean polycondensation coefficient 27,0 and 20,7) has been carried out. It has been found that the polymerization coefficient of styrene increases regularly with increase in the degree of polymerization. The thermal degradation of polystyrene at 100°C in the presence of a free radical de-activator has shown that peroxide blocks are constituent parts of the polymer chains, the number of the blocks depending on the degree of polymerization and initiator concentration. Polystyrene of varying degree of polymerization synthesized at 65° was used to obtain block copolymers with methyl methacrylate. The rate of copolymerization and the composition of the resultant products depend on the degree of polymerization of the initial polystyrene. The experimental data are explainable in terms of the effect of the number of peroxide groups entering into the composition of the polystyrene molecules.