

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VII

1965

№ 1

УДК 66.095.26 + 678.744 + 678.746

## ГЛУБОКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЕРЕКИСЕЙ

*Н. С. Цветков, Р. Ф. Марковская*

Было показано [1], что при инициировании полимеризации стирола полимерными перекисями двухосновных органических кислот количество молекул полистирола, образующееся в ходе полимеризации, возрастает лишь до некоторого предельного значения. Начиная приблизительно от 35—50%-ной глубины полимеризации, дальнейшее течение реакции полимеризации происходит без заметного увеличения числа молекул полистирола. Во многих случаях при больших глубинах конверсии мономера наблюдается даже некоторое уменьшение числа молекул полимерного продукта, что, очевидно, обусловлено в определенной мере протеканием реакции спшивания полимерных цепей. Особенности течения реакции полимеризации стирола объясняются тем, что по ходу полимеризации, вследствие низкой молярной концентрации полимерной перекиси в реакционной смеси, происходит относительно быстрое расходование исходных молекул инициатора. Полимерный инициатор оказывается связанным со стиролом в результате образования блок-сополимерных молекул из полистирола и перекиси.

Поскольку в случае полимеризации стирола обрыв реакционных цепей осуществляется почти исключительно в результате рекомбинации радикалов [3], суммарное количество молекул полимерной перекиси, сополимера стирола и перекиси и гомополистирола приблизительно остается постоянным. По мере протекания полимеризации, инициированной полимерными перекисями, в основном изменяется лишь соотношение между этими тремя типами молекул. Если не учитывать влияния реакции передачи цепи, к количественной оценке образования полистирольных молекул в ходе полимеризации можно подойти следующим образом. Представим себе, что в первом приближении термическая устойчивость перекисных связей не зависит от местонахождения их в молекуле полимерной перекиси и размеров этой молекулы. Таким образом, делается допущение, что скорость мономолекулярного термического распада полимерных перекисей не зависит от коэффициента поликонденсации последних. Кинетика образования блок-сополимерных молекул из стирола и перекиси, а из них в дальнейшем и гомополистирольных молекул может быть описана при помощи статистического уравнения.

Примем, что  $p$  — вероятность термического распада перекисной связи за время  $t$  ( $p$  равно также доле распавшихся перекисных связей во всех молекулах полимерной перекиси);  $q$  — доля нераспавшихся перекисных связей во всех молекулах полимерной перекиси. Очевидно,  $q = 1 - p$ . Когда коэффициент поликонденсации перекиси равен  $(2n + 1)$ , в молекуле перекиси имеется  $n$  перекисных связей. Вероятность того, что за время  $t$  в молекуле полимерной перекиси ни одна из  $n$  перекисных связей

не распадается, равна  $(1 - p)^n$ , вероятность распада одной перекисной связи равна  $pqr^{n-1}$ , двух связей —  $c_n^2 p^2 r^{n-2} \dots n$  связей —  $p^n$ . Если принять, что эффективность инициатора (вероятность инициирования полимеризации при распаде любой перекисной связи в молекуле полимерной перекиси) равна  $f$ , то доля молекул полимерной перекиси, которая не вызовет полимеризации за время  $t$  от начала полимеризационного процесса, равна сумме

$$(1 - p)^n + npqr^{n-1} + c_n^2 p^2 r^{n-2} + \dots + c_n^{n-1} p^{n-1} q + p^n,$$

где  $a = (1 - f)$ . Эта сумма является разложением бинома Ньютона  $(q + ap)^n$ . Полимерная перекись обычно представляет смесь полимерных молекул с различной длиной цепи. Поэтому

$$(q + ap)^n = \sum_n (q + ap)^n w_n \approx (q + ap)^{\bar{n}},$$

где  $w_n$  — статистический вес данной фракции полимерной перекиси,  $\bar{n}$  — среднее число перекисных связей в молекуле перекиси. Количество молекул полистирола ( $A_n$ ), которое образуется в результате полимеризации в одном литре реакционной смеси за время  $t$ , на основании вышеизложенного равно  $A_n = c_{\text{ин}} - (q + ap)^{\bar{n}} c_{\text{ин}}$ , где  $c_{\text{ин}}$  — исходная концентрация полимерной перекиси в молях на літр. После преобразования получаем

$$A_n = c_{\text{ин}} [1 - (1 - fp)^{\bar{n}}]. \quad (1)$$

Таким образом, количество молекул полистирола, которое образуется в результате полимеризации под действием полимерных перекисей, при прочих равных условиях должно зависеть от коэффициента поликонденсации полимерного инициатора. Следовательно, при использовании полимерных инициаторов появляется новый дополнительный фактор, при помощи которого можно регулировать молекулярный вес образующегося полимера. Полученные выводы были проверены на случаях полимеризации стирола и метилметакрилата при использовании в качестве инициаторов полимерных перекисей себациновой, азелайновой и пимелиновой кислот.

### Экспериментальные данные и их обсуждение

Кинетику полимеризации стирола и метилметакрилата изучали дилатометрическим и весовым методами. Температура полимеризации во всех случаях равнялась 70°. Молекулярный вес полиметилметакрилата рассчитывали по уравнению  $[\eta] = 4,68 \cdot 10^{-5} M^{0.77}$  [2].

Полимеризацию метилметакрилата в массе проводили под действием полимерной перекиси пимелиновой кислоты (ПППК). ПППК лучше других полимерных инициаторов растворима в метилметакрилате, что позволяет изменять концентрацию полимерного инициатора в широких пределах без образования инициатором на начальной стадии полимеризации отдельной фазы. Процесс полимеризации метилметакрилата в присутствии полимерной перекиси проходит с ускорением, как это наблюдается при использовании обычных инициаторов.

Полимеризацию стирола в массе проводили в присутствии различных полимерных инициаторов. Во всех случаях процесс идет в начале с некоторым замедлением. Однако при глубине конверсии мономера  $\sim 40\%$  наблюдается ускорение реакции полимеризации, а в дальнейшем, как обычно, при значительном исчерпании мономера происходит замедление реакций. На рис. 1 показаны кинетические кривые полимеризации стирола в присутствии полимерной перекиси себациновой кислоты (ППСК) как инициатора. В отдельных опытах брали полимерную перекись различного

молекулярного веса (коэффициент поликонденсации от 13,2 до 31,8). Интересно отметить, что изменение коэффициента поликонденсации полимерной перекиси не оказывает существенного влияния на скорость полимеризационного процесса. Это возможно в том случае, когда скорость образования свободных радикалов в реакционной смеси не зависит от размеров молекул полимерного инициатора, а местоположение перекисной связи в молекуле полимерной перекиси не оказывает заметного влияния на ее термическую устойчивость. Таким образом, термический распад полимерной перекиси в среде мономера происходит по закону случая.

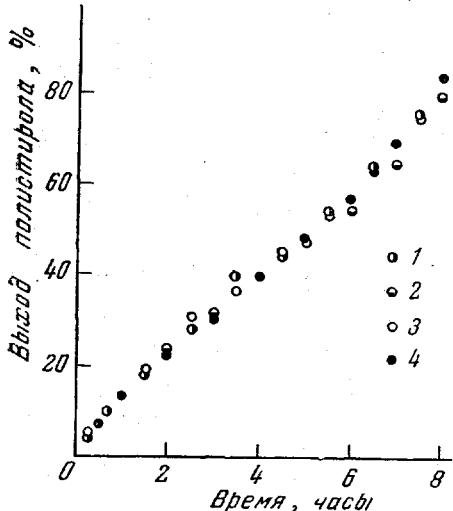


Рис. 1

Рис. 1. Выход полистирола в зависимости от времени полимеризации  
Концентрация ППСК — 1 г/100 мл. Коэффициент поликонденсации перекиси: 1 — 13,2; 2 — 15,8; 3 — 26,8; 4 — 31,7

Рис. 2. Влияние глубины превращения мономера на коэффициент полимеризации полистирола ( $\bar{P}$ )

Концентрация ППСК — 1 г/100 мл. Коэффициент поликонденсации ППСК: 1 — 13,2; 2 — 15,8; 3 — 26,8; 4 — 31,8

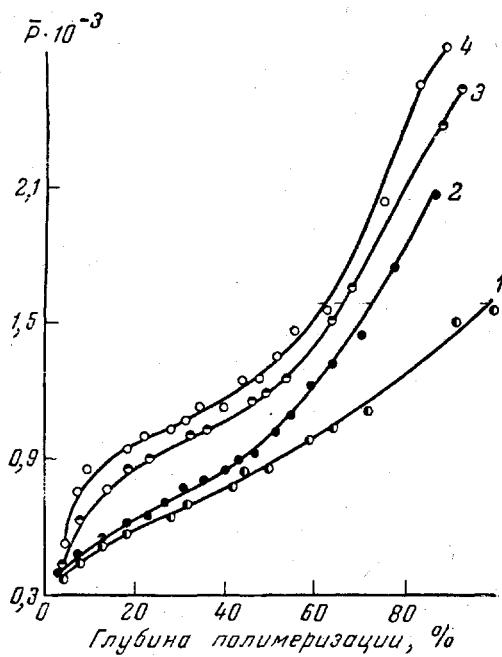


Рис. 2

Представляло интерес экспериментально проверить влияние коэффициента поликонденсации полимерных перекисей (среднего числа перекисных связей в молекуле полимерной перекиси) на коэффициент полимеризации полистирола и кинетику накопления полистирольных молекул в процессе полимеризации. На рис. 2 показана зависимость коэффициента полимеризации полистирола от глубины превращения мономера при использовании в качестве инициатора ППСК различного молекулярного веса. Как видно из рисунка, во всех случаях по мере протекания полимеризации происходит ускорение возрастания молекулярного веса полистирола. Иной характер зависимости коэффициента полимеризации от глубины превращения мономера наблюдается в случае метилметакрилата (рис. 3, а). Это различие, очевидно, должно быть отнесено за счет неодинакового механизма обрыва реакционных цепей при полимеризации метилметакрилата и стирола. Как известно, при полимеризации метилметакрилата обрыв реакционных цепей происходит одновременно как реком-

бинацией, так и диспропорционированием радикалов, причем повышение температуры полимеризации уменьшает долю реакции рекомбинации. Естественно ожидать, что при полимеризации метилметакрилата по ходу процесса число молекул полимера должно непрерывно возрастать даже в том случае, когда в реакционной смеси не остается несвязанных молекул полимерного инициатора. Наглядным подтверждением этого служит рис. 3, б, на котором показано увеличение количества молей полиметилметакрилата в течение всего времени полимеризации. Кривая 3 относится к тому случаю, когда за время полимеризации мономера термический

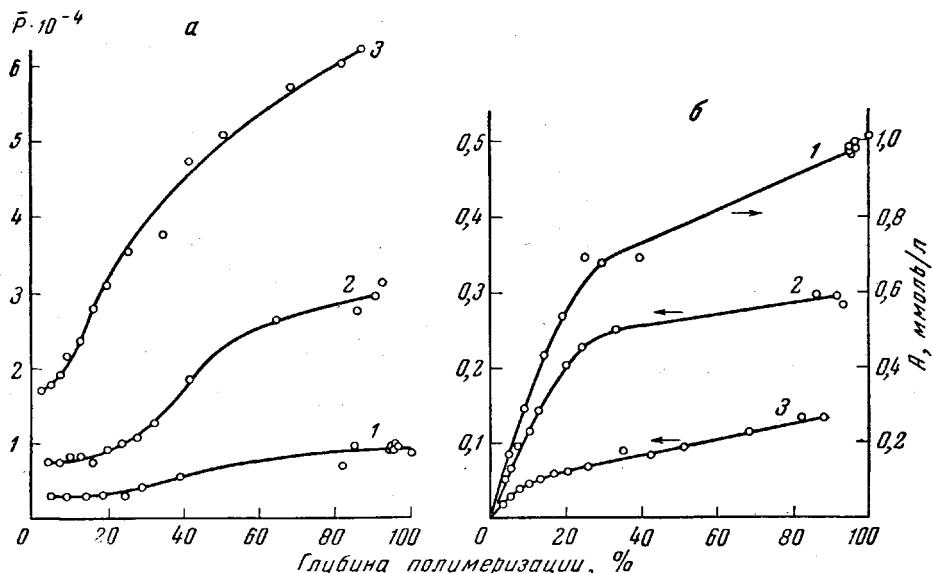


Рис. 3. Изменение коэффициента полимеризации ( $\bar{P}$ ) (а) и количества молей полиметилметакрилата ( $A$ ) (б) в процессе полимеризации

Концентрация ( $\text{г}/100 \text{ мл}$ ) и коэффициент поликонденсации ПППК соответственно равны:  
1 — 0,5 и 31,2; 2 — 0,1 и 28,6; 3 — 0,01 и 21,4

распад ПППК достигает более 90 % и в реакционной смеси уже задолго до окончания полимеризации остается лишь незначительная доля непрореагировавших молекул полимерной перекиси.

Иная картина наблюдается при полимеризации стирола под действием полимерных перекисей. Рис. 4 иллюстрирует характер изменения количества молекул образовавшегося полимера по мере протекания полимеризации под действием полимерной перекиси азелаиновой кислоты (ППАзК). Из рис. 4 видно, что во всех случаях мольное количество полистирола по ходу полимеризационного процесса стремится к некоторым предельным значениям. Величины этих пределов определяются в основном количеством введенного в реакционную смесь полимерного инициатора. На рис. 4 сплошными линиями нанесены данные, рассчитанные по уравнению (1) (значения скоростей термического распада полимерной перекиси и эффективности инициатора взяты из [4]). Как видно из рис. 4, между экспериментальными данными и рассчитанными значениями количества молей полистирола, образовавшегося на начальной и средней стадиях полимеризации, существует удовлетворительное соответствие. Расхождение между расчетными и экспериментальными данными на заключительном этапе полимеризации, как отмечалось выше, обусловлено, по-видимому, сшиванием макромолекулярных цепей. При оценке полученных данных необходимо принять во внимание, что в расчетах не учитывалось изменение эффективности инициатора при изменении вязкости

реакционной среды в ходе полимеризации [5]. Не учтено также влияние стабилизации и мономолекулярной дезактивации радикалов при больших глубинах полимеризации в результате окклюзии радикальных концов макромолекулярных цепей [6]. Сделанные упрощения в определенной мере влияют на точность выполненных расчетов.

На основании результатов проведенного исследования видно, что предельное количество молей образовавшегося при полимеризации полистирола должно зависеть при прочих равных условиях от степени поликонденсации полимерного инициатора. На рис. 5 приведены данные, показывающие зависимость мольного количества полистирола от глубины

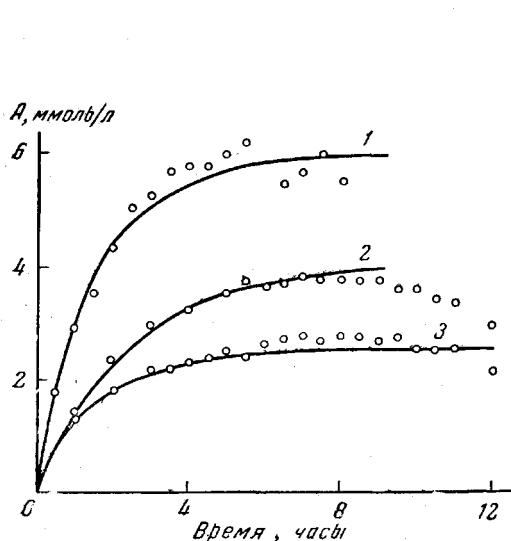


Рис. 4

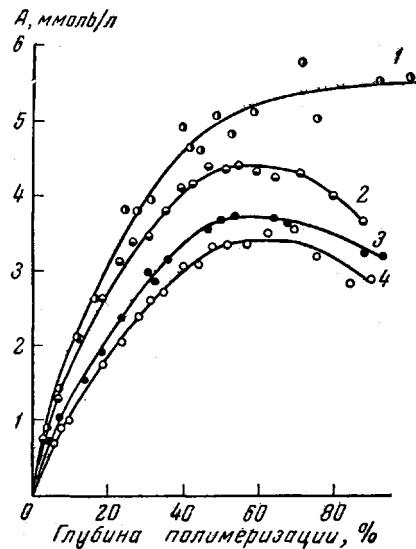


Рис. 5

Рис. 4. Изменение количества молей полистирола ( $A$ ) в процессе полимеризации. Концентрация (г/100 мл) и коэффициента поликонденсации инициатора ППАзК соответственно равны: 1 — 1,326 и 17,6; 2 — 0,552 и 10,5; 3 — 0,5 и 19,1

Рис. 5. Изменение количества молей полистирола ( $A$ ) в зависимости от глубины полимеризации

Концентрация ППСК — 1 г/100 мл. Коэффициент поликонденсации ППСК: 1 — 13,2; 2 — 15,8; 3 — 26,8; 4 — 31,8

полимеризации при инициировании процесса ППСК с различным коэффициентом поликонденсации. Как видно из рис. 1 и 5, понижение молекулярного веса полимерной перекиси, не оказывая существенного влияния на скорость полимеризации стирола, увеличивает число молей полистирола в полимерном продукте, т. е. уменьшает коэффициент полимеризации полистирола. Таким образом, при использовании в качестве инициаторов полимеризации полимерных перекисей появляется новая возможность регулирования молекулярного веса полимера.

### Выводы

Изучалась глубокая полимеризация стирола и метилметакрилата под действием полимерных перекисей двухосновных органических кислот. Установлено, что скорость полимеризации мало зависит от коэффициента поликонденсации полимерного инициатора. Молекулярные веса полистирола и полиметилметакрилата возрастают с увеличением глубины полимеризации. Происходит также увеличение количества молей образовавшегося полимера, причем в случае полимеризации стирола это увеличение

идет до некоторого предела, зависящего от количества молей введенного полимерного инициатора. Изменение числа молей полистирола в ходе полимеризации описывается статистическим уравнением.

Львовский государственный университет  
им. Ивана Франко

Поступила в редакцию  
31 III 1964

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Цветков, Р. Ф. Марковская, Высокомолек. соед., 6, 2051, 1964.
2. В. Н. Цветков, К. З. Фаттахов, О. В. Калистов, Ж. эксперим. и теорет. физики, 26, 351, 1954.
3. C. G. Overberger, A. B. Fihesstone, J. Amer. Chem. Soc., 78, 1638, 1956.
4. Н. С. Цветков, Е. С. Белецкая, Укр. химич. ж., 29, 1289, 1963.
5. Б. А. Долгоплоск, Б. А. Ерусалимская, Е. Б. Миловская, Г. П. Белоновская, Докл. АН СССР, 120, 783, 1958.
6. Х. Моравец, Образование и стабилизация свободных радикалов, Изд. ин. лит., 1962, стр. 425.

#### HIGH POLYMERIZATION OF STYRENE AND METHYL METHACRYLATE IN THE PRESENCE OF POLYMERIC PEROXIDES

*N. S. Tsvetkov, R. F. Markovskaya*

#### Summary

Styrene and methyl methacrylate were polymerized using sebacic, azaleic and pimelic acid peroxides as initiators. In the case of polymerization of methyl methacrylate the reaction proceeds with continuous acceleration. Polymerization of styrene takes place at first with a certain lag. However, at about 40% monomer conversion a slight acceleration is observed. The molecular weights of styrene and methyl methacrylate polymers increase regularly as the degree of conversion increases. Increase in molecular weight of polystyrene occurs with some acceleration, whereas that of methyl methacrylate with retardation. The difference is due to different chain termination mechanisms in the two process. An increase in the number of polymeric macromolecules is also observed in the course of the polymerization. In the case of styrene such increase occurs only to a certain limit, following which the number of macromolecules remains constant or decreases. The rate of accumulation of polystyrene in the polymerization process is described by a statistical equation derived on the assumption that the thermal decomposition of polymeric peroxide molecules takes place according to random law.