

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VII

1965

№ 1

УДК 66.095.26 + 678.746

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА НА ГЛУБОКИХ СТАДИЯХ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ИНИЦИИРОВАНИИ ДИАЦИЛЬНЫМИ ПЕРЕКИСЯМИ

С. С. Иванчев, В. И. Галибей, А. И. Юрженко

Ранее [1] было показано, что симметричные диацильные перекиси с различным строением углеводородного радикала значительно различаются по инициирующей активности в процессе полимеризации стирола и метилметакрилата. Это различие прежде всего зависит от термической устойчивости исследованных перекисей, что определяет скорость иницирования полимеризации. Увеличение скорости иницирования всегда ведет к увеличению общей скорости процесса и понижению молекулярного веса полимеров. Если изменение скорости полимеризации в ряду исследованных диацильных перекисей наблюдалось симбатно их термической устойчивости, то в характере изменения молекулярных весов образующихся полимеров закономерность нарушалась [1]. Так, несмотря на большую термическую устойчивость и меньшую скорость полимеризации, иницииированную перекисью бензоила (ПБ), по сравнению с диацильными перекисями парафинового ряда, молекулярные веса полимеров, определенные в конце полимеризации, в присутствии ПБ были также ниже. Высказанное предположение о различном участии первичных радикалов в обрыве цепей маловероятно ввиду малой концентрации радикалов. Поэтому нам казалось целесообразным провести более детальное изучение полимеризации стирола и частично метилметакрилата, инициированной различными диацильными перекисями, сопоставить данные о скорости полимеризации и о молекулярных весах полимеров на разных глубинах превращения мономера в полимер, и таким образом получить дополнительные данные для объяснения указанного выше несоответствия.

Была исследована скорость полимеризации стирола в массе, инициированная симметричными диацильными перекисями пропионовой, масляной, валерьяновой, капроновой, энантовой, каприловой, каприновой, лауриновой, пальмитиновой и стеариновой кислот, гидрокоричной кислоты, а также ПБ. Перекиси были синтезированы по описанным методикам [2, 3]. Содержание основного продукта во всех случаях было не ниже 98 %. Исходя из бензольных растворов полимеров, определяли характеристические вязкости ($[\eta]$) полистиролов (полиметилметакрилатов) в зависимости от концентрации и природы инициатора и глубины превращения мономера в полимер. В последнем случае реакционную систему на разных глубинах превращения мономера в полимер быстро выливали в избыток этанола или растворяли в бензоле, и полученный раствор выливали в этанол для выделения полимера; высущенный полимер использовали для вязкостных измерений. Полимеризацию проводили при 73,5 и 85°. Концентрация инициаторов изменялась в пределах от 0,01 до 0,1 моль/л мономера.

Кинетические кривые зависимости начальных скоростей полимеризации от концентрации и природы указанных перекисей, рассчитанные из кривых накопления, определенных дилатометрическим методом и методом сухого остатка, приведены на рис. 1.

Как видно из рисунка, скорость полимеризации изменяется в ряду исследованных перекисей с изменением длины углеводородного радикала перекиси. Наименьшую скорость полимеризации наблюдаем в случае ПБ, наибольшую — при инициировании полимеризации перекисью диэнантила. Укорочение углеводородного радикала перекиси при переходе к низшим представителям гомологического ряда (перекиси дикарбонила, дивалертила, дибутирила и дипропирила) сопровождается уменьшением скорости полимеризации. Такое уменьшение скорости полимеризации согласуется с данными об изменении термической устойчивости указанных перекисей [1]. При увеличении длины углеводородного радикала перекисей при переходе от перекиси диэнантила к высшим представителям гомологического ряда наблюдается небольшое понижение скорости полимеризационного процесса с тенденцией к постоянству скорости процесса у высших представителей гомологического ряда — перекиси дипальмитила и дистеарила.

Зависимость скорости полимеризации стирола от длины углеводородного радикала циацильных перекисей парабиновых кислот приведена на рис. 2. Аналогичные кинетические данные получены при полимеризации при 85°.

Начальный участок кривой изменения скорости полимеризации характеризует увеличение скорости процесса, что связано с увеличением термической устойчивости перекисей низших представителей гомологического ряда. Далее кривая проходит через небольшой максимум (перекись диэнантила) и, снижаясь, стремится к постоянному значению, не зависящему в дальнейшем от длины углеводородного радикала перекиси. Уменьшение скорости полимеризации при неизменной термической устойчивости перекисей мы связываем с уменьшением подвижности перекисных радикалов при увеличении длины их цепи.

Данные об изменении $[\eta]$ полистиролов, получающихся на начальной стадии полимеризации в зависимости от концентрации и природы инициаторов, приведены на рис. 3, а. Мы наблюдаем закономерное уменьшение $[\eta]$, а следовательно, и молекулярного веса получающихся полимеров,

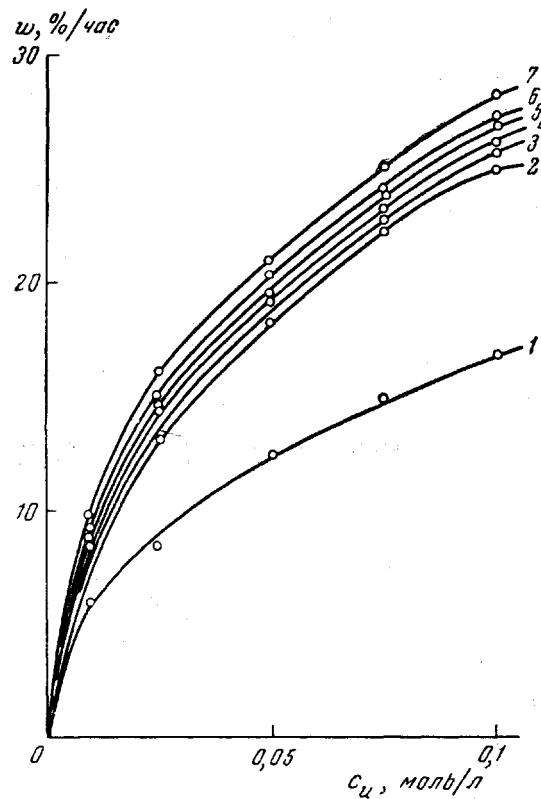


Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации стирола от концентрации и природы инициатора:

1 — перекись бензоила, 2 — перекись стеариновой кислоты, 3 — перекись масляной кислоты, 4 — перекись лауриловой кислоты, 5 — перекись гидрокоричной кислоты, 6 — перекись каприловой кислоты, 7 — перекись энантовой кислоты. Температура полимеризации 73,5°

с увеличением скорости процесса полимеризации как при увеличении концентрации инициатора, так и при изменении его природы. $[\eta]$ полимеров, полученных при инициировании процесса перекисями парабиновых кислот, практически не отличаются друг от друга и лежат на одной кривой для всего гомологического ряда. Таким образом, на начальных стадиях полимеризационного процесса кинетическая картина полностью подчиняется основным уравнениям кинетики радикальной полимеризации, со-

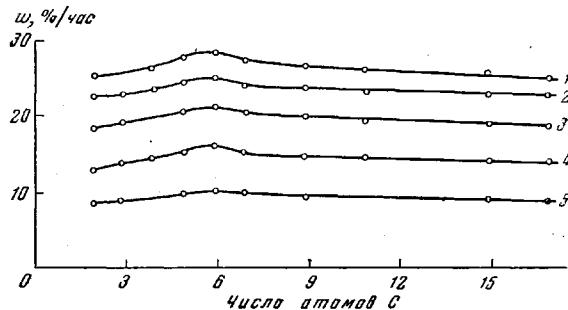


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации стирола от длины углеводородного радикала и концентрации диацильных перекисей парабиновых кислот.

Концентрация инициатора (моль/л мономера): 1 — 0,1; 2 — 0,075; 3 — 0,05; 4 — 0,025; 5 — 0,01. Температура полимеризации 73,5°

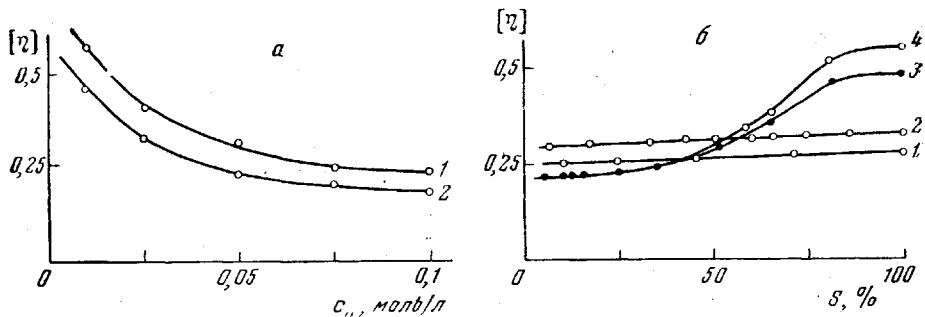


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости полистиролов: а — от присутствия различных концентраций диацильных перекисей:

1 — перекись бензоила, 2 — перекись гидрокоричной кислоты и диацильные перекиси парабиновых кислот. Температура полимеризации 73,5°, глубина полимеризации — 5%; б — от глубины превращения (S) и от природы инициатора.

Концентрация инициатора — 0,05 моль/л мономера, 1 — перекись бензоила, 85°; 2 — перекись бензоила, 73,5°; 3 — перекись гидрокоричной кислоты, 73,5°; 4 — перекиси парабинового ряда, 73,5°

глажко которым скорость полимеризации и молекулярный вес образующихся полимеров связаны обратной зависимостью:

$$w_n = \frac{k_p^2 [M]^2}{k_0 \bar{P}^{1/2}},$$

где w_n — скорость полимеризации, \bar{P} — средний коэффициент полимеризации (молекулярный вес полимера), $[M]$ — концентрация мономера, k_p и k_0 — соответственно константы роста и обрыва цепи.

Полученные экспериментальные данные при сравнении с результатами работы, выполненной ранее [1], показывают, что по ходу полимеризационного процесса изменяется $[\eta]$ и это изменение проявляется в различной мере в системах с различными инициаторами. На рис. 3, б приведены данные об изменении $[\eta]$ получающихся полимеров на разных глубинах превращения мономера в полимер. Мы видим, что при инициировании полимеризации ПБ $[\eta]$ полимеров по ходу процесса полимеризации меняется мало (кривая 2). Если процесс полимеризации инициируется другими диацильными перекисями, например перекисью гидрокоричной кислоты и особенно перекисями паракинновых кислот, $[\eta]$ значительно возрастает по ходу процесса полимеризации. Рост $[\eta]$ наблюдается, начиная с глубины процесса полимеризации $\sim 30\%$; в случае перекиси гидрокоричной кислоты $[\eta]$ возрастает в два раза, в случае перекисей паракинновых кислот — в 2,5 раза (от 0,22 до 0,47 и от 0,22 до 0,54 соответственно). В присутствии ПБ возрастание $[\eta]$ наблюдаем от 0,28 до 0,32, т. е. всего на 15 %.

Эти экспериментальные данные на первый взгляд можно объяснить различной скоростью расходования инициаторов в процессе полимеризации. ПБ термически более устойчива и в процессе полимеризации расходуется на 30—35 %. В результате уменьшения концентрации ПБ наблюдаем рост $[\eta]$ от 0,28 до 0,32. В случае других перекисей расход их в процессе полимеризации будет больше — около 70 %. Однако увеличение $[\eta]$ полимера в процессе полимеризации только частично можно отнести за счет уменьшения концентрации перекиси по ходу процесса. Из рис. 3, а видно, что уменьшение концентрации перекиси в 2 раза при начальной концентрации перекиси 0,05 моль/л мономера (измерения вели при этих концентрациях) ведет к увеличению $[\eta]$ от 0,22 до 0,30. Если же учесть, что более высокомолекулярный полимер образуется только частично, то ясно, что наблюдаемое изменение $[\eta]$ значительно больше — в 2—2,5 раза выше первоначального значения 0,22. Далее, при инициировании полимеризации ПБ при более высоких температурах, когда расход инициатора значительно больше (60—70 %), мы не наблюдаем значительного изменения $[\eta]$ полимера по ходу полимеризации (рис. 3, б, кривая 1).

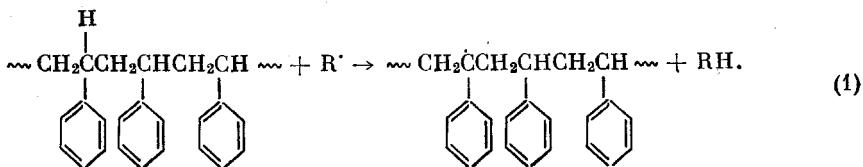
Такой характер изменения молекулярного веса полимеров ($[\eta]$ полимеров пропорциональна молекулярному весу полимера) можно объяснить вторичными процессами, идущими на глубоких стадиях процесса полимеризации. При термическом разложении исследованных инициаторов в полимеризационной системе образуются свободные радикалы, строение которых определяется строением исходной перекиси. Эти свободные радикалы могут различаться по активности. На различную активность образующихся при разложении диацильных перекисей свободных радикалов указывает, например, разная степень декарбоксилирования в процессе их термического разложения в растворе в этилбензоле. Эти данные, определенные нами при 85°, приведены в таблице.

Степень декарбоксилирования диацильных перекисей в процессе термического разложения их в этилбензоле при 85°

Перекись	Степень декарбоксилирования, %	Перекись	Степень декарбоксилирования, %
бензоила гидрокоричной кислоты	72,2 81,0	дикаприлила дипальмитила	83,9 84,4
дивалерила	83,0		

На поздних стадиях полимеризации по мере убывания мономера и накопления полимера увеличивается вязкость системы. В этих условиях,

когда концентрации полимера и мономера становятся соизмеримыми, наряду с взаимодействием свободных радикалов с мономерными молекулами при достаточной активности этих радикалов может иметь место взаимодействие их с полимерными молекулами по схеме:



Согласно этой схеме происходит отрыв атома водорода от третичного углеродного атома полимерной молекулы и образование полимерного радикала, который в дальнейшем может продолжать рост полимерной цепи с образованием разветвленной полимерной молекулы. Образование разветвленных полимерных молекул ведет к увеличению $[\eta]$ без снижения скорости полимеризации. Отрыв водорода у третичного углеродного атома связан с наибольшей подвижностью его и облегчается наличием фенильной группы.

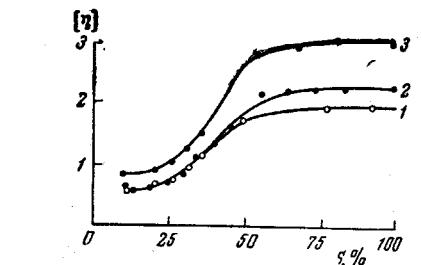


Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости полиметилметакрилатов от глубины превращения (S) и от природы инициатора.

Концентрация инициатора 0,05 моль/л мономера. Температура полимеризации 60°; 1 — перекись гидрокоричной кислоты, 2 — перекись каприловой кислоты, 3 — перекись бензоила

активность свободных радикалов ПБ недостаточна для протекания реакции по схеме (1). Но свободные радикалы, образующиеся при разложении диацильных перекисей гидрокоричной кислоты и перекисей парафинового ряда, обладают большей активностью и такая реакция для них

будет реальной. Возможность такой реакции высказывалась нами и ранее [4], а при инициировании полимеризации стирола динитрилом азотизомасляной кислоты подтверждена методом меченых атомов [5].

Интересно отметить, что при полимеризации метилметакрилата, инициированной теми же диацильными перекисями, мы не наблюдаем нарушения характера изменения молекулярных весов для различных инициаторов на глубоких стадиях полимеризации (данные приведены на рис. 4). В метилметакрилате отсутствует атом водорода, связанный с третичным углеродным атомом; отрыв других атомов водорода идет значительно труднее. Сильно выраженный для этого мономера гель-эффект объясняет значительное нарастание $[\eta]$ с увеличением глубины полимеризации. Это нарастание $[\eta]$ с глубиной полимеризации в одинаковой степени выражено для всех приведенных инициаторов, что указывает на отсутствие побочных процессов на глубоких стадиях процесса полимеризации.

Полученные в настоящей работе данные позволяют предполагать, что при подборе инициатора радикальной полимеризации необходимо учитывать активность образующихся при его разложении свободных радикалов и возможность их участия в других усложняющих процессах, особенно в тех случаях, когда важна линейность полимерных молекул. Таким образом, скорость полимеризации, коэффициент полимеризации и строение получающегося полимера определяются не только скоростью инициирования полимеризации, но также и природой инициатора.

Выводы

1. Скорость полимеризации стирола в массе, инициированная симметричными диацильными перекисями гомологического ряда алифатических кислот от перекиси дипропионила до перекиси дистеарила, с удлинением углеводородного радикала вначале нарастает, проходит через максимум (перекись динентана) и далее уменьшается, стремясь к постоянному значению, не зависящему от длины углеводородного радикала перекиси.

2. На малых глубинах превращения характеристическая вязкость образующихся полимеров закономерно уменьшается с увеличением скорости полимеризации, независимо от природы применяемого инициатора. По ходу процесса полимеризации наблюдается увеличение характеристической вязкости полимеров, сильно меняющееся при изменении природы инициатора.

3. Нарастание характеристической вязкости получающихся полимеров на глубоких стадиях превращения объясняется реакцией передачи цепи через полимерные молекулы, что ведет к увеличению молекулярного веса и образованию разветвленных полимерных молекул. Возможность реакции передачи цепи определяется характером применяемого инициатора и активностью образующихся при его разложении свободных радикалов.

Одесский государственный университет
им. И. И. Мечникова

Поступила в редакцию
9 III 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Юрженко, С. С. Иванчев, В. И. Галибей, Докл. АН СССР, 140, 1348, 1961.
2. C. S. Silbert, D. Swern, J. Amer. Chem., Soc., 81, 2364, 1959.
3. H. C. J. H. Gelissen, De constitutie der diacylperoxyden en hun beteckenis voor de chemisch synthese, Delft, 1925, s. 34.
4. С. С. Иванчев, А. И. Юрженко, Н. И. Соломко, Докл. АН СССР, 140, 1079, 1961.
5. G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция III, стр. 243.

THE SPECIFIC FEATURES OF DIACYL PEROXIDE INITIATION OF STYRENE POLYMERIZATION AT HIGH DEGREES OF CONVERSION

S. S. Ivanchev, V. I. Galibei, A. I. Yurzhenko

Summary

In the initiation of the bulk polymerization of styrene by members of the homologous series of aliphatic acid peroxides from propionic to stearic acid, inclusively the rate of initiation at first increases, due to decreasing thermal stability of the initiator, passes through a maximum (dienethane peroxide) and then slowly diminishes, tending to a constant value, independent of the radical chain length of the peroxide. In the course of the polymerization process the intrinsic viscosity of the polymers is found to increase, the effect being strongly dependent on the nature of the initiator. It is strongest in the presence of peroxides of the paraffinic series, somewhat less with the peroxide of hydrocinnamic acid and is almost absent with benzoyl peroxide. It has been suggested that at high degrees of polymerization, the radicals formed in the decomposition of the initiator may react with molecules of the polymer. If the radicals are of sufficient activity, as for instance in the case of aliphatic acid peroxides, hydrogen is abstracted from the tertiary carbon atom of the polymer with the formation of a polymer radical. The latter in subsequent chain propagation can cause the formation of branched polymers.