

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1965

УДК 66.095.26 + 678.746

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА, ИНИЦИИРОВАННАЯ
БИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ПЕРЕКИСЯМИ*В. Д. Енальев, В. В. Зайцева, Ю. С. Садовский,
Т. Н. Садовская, З. Ф. Назарова*

Изучение бифункциональных перекисных соединений в качестве инициаторов радикальной полимеризации представляет большой интерес. Если предположить, что при распаде бифункциональных перекисей разрушаются обе связи —O—O— , то в процессе инициирования будут участвовать моно- и би-радикалы. Схематически распад перекиси в этом случае можно изобразить следующим образом:



где R — могут быть одинаковые или разные, R' — любой углеводородный радикал.

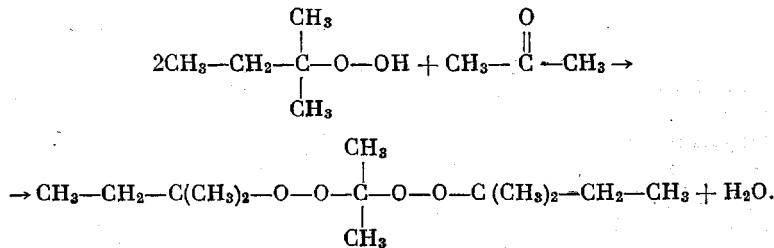
Однако, как было показано нами ранее, при полимеризации стирола в присутствии бифункциональных перекисей образуются полимеры, макромолекулы которых включают в себя осколки молекул инициатора, содержащие перекисную группу. Такие полимеры могут иметь большое значение для получения привитых линейных сополимеров [1], так как содержат потенциальные активные центры полимеризации.

К сожалению, в литературе не описаны бифункциональные перекиси как инициаторы радикальной полимеризации. Поэтому нам представлялось целесообразным изучить в качестве инициаторов полимеризации стирола симметричные бифункциональные перекисные соединения общей формулы



Экспериментальная часть

Бифункциональные перекиси были получены по методике [2] конденсацией двух молекул соответствующих гидроперекисей с альдегидами или кетонами. Так, например, конденсацией двух молекул гидроперекиси третичного амила с ацетоном получен 2,2-ди-(трет. амилперокси)пропан:



Характеристика исследованных перекисных соединений приведена в табл. 1. Содержание основного вещества определяли йодометрически с применением свежеперегнанной йодистоводородной кислоты [3].

Используемый для полимеризации стирол после очистки от ингибитора (трет.бутилнирокатехина) щелочной промывкой и перегонкой в вакууме имел константы: $n_D^{25} 1,5437$, $d_4^{25} 0,9045$.

Содержание основного вещества, определенное бромированием двойных связей по Кауфману и криоскопически, составляло 99,6%.

Полимеризацию стирола проводили в дилатометрах блочным методом при $100 \pm 0,2^\circ$. Концентрацию инициатора изменяли в пределах от 0,01 до 0,1 моль/л. Характеристическую вязкость толуольных растворов переосажденных полимеров определяли при $25 \pm 0,2^\circ$. Количество активного кислорода в дважды переосажденном полимере определяли йодометрически с применением свежеперегнанной йодистоводородной кислоты.

Экспериментальные данные и их обсуждение

На рис. 1 приведены экспериментальные кривые зависимости глубины полимеризации стирола от времени (кривые $s - t$) в присутствии 1,1-ди-(трет.амилперокси)этана. Из рисунка видно, что с уменьшением исходной

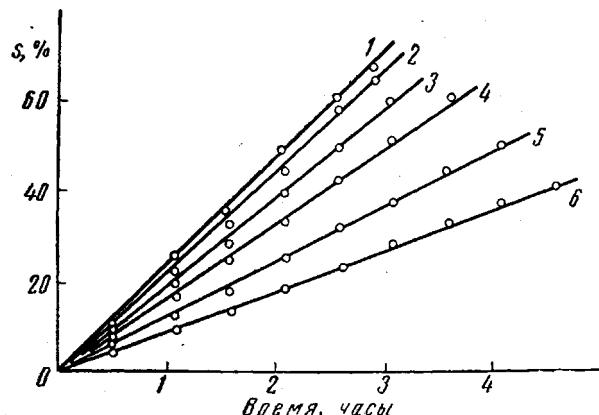


Рис. 1. Зависимость глубины превращения мономера в полимер при 100° .

Инициатор 1,1-ди-(трет.амилперокси)этан, концентрация инициатора (моль/л): 1 — 0,1; 2 — 0,08; 3 — 0,06; 4 — 0,04; 5 — 0,02; 6 — 0,01

концентрации инициатора происходит закономерное снижение скорости превращения мономера в полимер. Кинетические кривые полимеризации стирола под действием остальных трет.амилпероксиалканов имеют аналогичный характер.

Зависимость скорости полимеризации стирола от корня квадратного из концентрации инициатора приведена на рис. 2. Прямолинейный характер этой зависимости показывает, что при полимеризации в данных условиях передача цепи через молекулу инициатора практически отсутствует и обрыв реакционной цепи происходит в основном взаимодействием полимерных радикалов. Из исследованных бифункциональных перекисей наибольшей инициирующей активностью обладает 3,3-ди-(трет.амилперокси)-пентан, наименьшей — 1,1-ди-(трет.амилперокси)этан (рис. 2). По возрастанию инициирующей активности трет.амилпероксиалканы можно расположить в ряд: ТАПОЭ < ТАПОПр < ТАПОБ < ТАПОП.

При сравнении скоростей полимеризации с характеристикой вязкостью образующихся полимеров наблюдается обычная зависимость: молекулярные веса закономерно возрастают с уменьшением скорости полимеризации (рис. 3).

Для изученных перекисей скорость инициирования, рассчитанная на основании данных о скорости полимеризации и среднем коэффициенте полимеризации, прямо пропорциональна концентрации инициатора.

При изучении процесса полимеризации стирола в присутствии трет. амилпероксиалканов было обнаружено, что скорость полимеризации прямо пропорциональна количеству углеродных атомов при атоме углерода, связанном с двумя перекисными группами (рис. 4). Более того, эта пря-

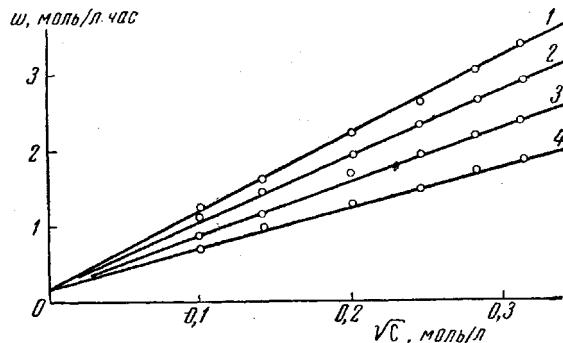


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации при 100° от корня квадратного из концентрации инициаторов:

1 — ТАПОП, 2 — ТАПОБ, 3 — ТАПОПр, 4 — ТАПОЭ

линейная зависимость соблюдается в широком интервале концентраций инициатора (от 0,01 до 0,1 моль/л).

Из полученных данных (рис. 4) следует, что скорость полимеризации является функцией количества углеродных атомов при атоме углерода, связанном с двумя пероксигруппами.

Таблица 1
Характеристика изученных перекисей

Перекись	Сокращенное название	Мол. вес	Содержание активного кислорода, %	
			вычислено	найдено
1,1-Ди-(трет.амилперокси)этан	ТАПОЭ	234	13,67	13,64
2,2-Ди-(трет.амилперокси)пропан	ТАПОПр	248	12,90	12,86
2,2-Ди-(трет.амилперокси)бутан	ТАПОБ	262	12,17	12,14
3,3-Ди-(трет.амилперокси)пентан	ТАПОП	276	11,59	11,55

Таблица 2
Значения констант *a* и *b* для различных концентраций инициатора

C _{ин.} , моль/л	<i>a</i>	<i>b</i>	C _{ин.} , моль/л	<i>a</i>	<i>b</i>
0,01	0,460	0,193	0,06	1,033	0,425
0,02	0,460	0,253	0,08	1,158	0,495
0,04	0,918	0,328	0,10	1,367	0,495

Аналитически эту зависимость можно выразить следующим образом:

$$W = a + bn,$$

где *W* — скорость полимеризации, *n* — количество углеродных атомов при атоме углерода, связанном с двумя пероксигруппами, *a* и *b* — некоторые постоянные коэффициенты (табл. 2), найденные из графиков для различных концентраций инициатора. Таким образом, для целого ряда

Таблица 3

Скорость полимеризации в присутствии трет.амилпероксиалканов с различным значением n

$C_{ин}$, моль/л	W , вычислено				W , найдено			
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
0,01	0,635	0,846	1,039	1,232	0,65	0,85	1,05	1,22
0,02	0,893	1,146	1,399	1,652	0,90	1,14	1,40	1,65
0,04	1,246	1,574	1,902	2,230	1,25	1,57	1,90	2,23
0,06	1,458	1,883	2,308	2,733	1,46	1,87	2,30	2,73
0,08	1,653	2,148	2,643	3,138	1,65	2,15	2,65	3,13
0,10	1,862	2,357	2,852	3,347	1,87	2,35	2,85	3,35

пероксиалканов можно рассчитать скорость полимеризации по эмпирической формуле. Например, для $C_{ин} = 0,01$ моль/л:

$$W = 0,460 + 0,193 \cdot n.$$

По этой формуле были рассчитаны скорости полимеризации в присутствии перекисей, где n равно 1, 2, 3 и 4 (табл. 3). Характеристическая вязкость образующихся полимеров закономерно уменьшается с увеличением n .

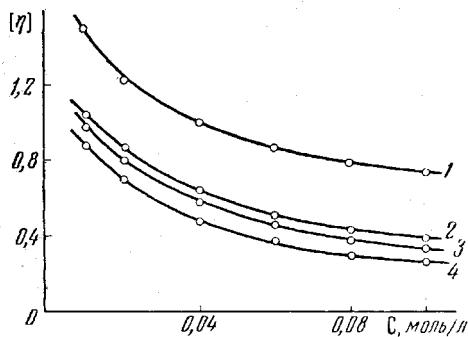


Рис. 3

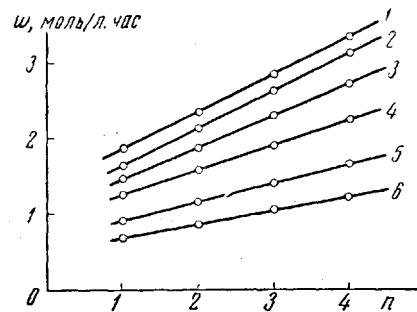


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости полимеров от концентрации и природы инициаторов. Полимеризация при 100°.

1 — ТАПОЭ, 2 — ТАПОПР, 3 — ТАПОВ, 4 — ТАПОП

Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации от количества углеродных атомов при атоме углерода, связанном с двумя перекисными группами.

Концентрация инициаторов (моль/л):

1 — 0,1; 2 — 0,08; 3 — 0,06; 4 — 0,04; 5 — 0,02; 6 — 0,01

Анализ полимеров, полученных в присутствии трет.амилпероксиалканов, показал, что макромолекулы полистирола содержат перекисную группу. Так, например, полистирол, полученный в присутствии 0,05 моль/л 2,2-ди-(трет.амилперокси)пропана, содержит 0,025 моль/л перекиси.

Аналогичные результаты получены и в случае остальных трет.амилпероксиалканов. Очевидно, инициируя процесс полимеризации, бифункциональные перекиси разлагаются только по одной связи $—O—O—$, образуя полимерные макромолекулы с перекисными группами.

Выводы

1. Исследована инициирующая активность не описанных в литературе трет.амилпероксиалканов. По увеличению инициирующей активности и по уменьшению характеристической вязкости полученных полимеров изучен-

ные перекиси можно расположить в ряд: ТАПОЭ, ТАПОПр, ТАПОБ, ТАПОП, где инициирующая активность возрастает, характеристическая вязкость уменьшается.

2. Установлено, что скорость полимеризации, инициированной указанными трет.амилпероксиалканами, прямо пропорциональна количеству углеродных атомов при атоме углерода, связанном с двумя перекисными группами.

Украинский научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
14 IV 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Голубева, Р. А. Городецкая, К. А. Сивогракова, Н. Ф. Усманова, Пласт. массы, 1959, № 1, 21.
2. F. H. Dickey, F. F. Rust, W. E. Vaughan, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1432, 1949.
3. Губен-Вейль, Методы органической химии, Госхимиздат, М., 1963.

POLYMERIZATION OF STYRENE INITIATED BY BIFUNCTIONAL PEROXIDES

*V. D. Enalev, V. V. Zaitseva, Yu. S. Sadovskii,
T. N. Sadovskaya, Z. F. Nazarova*

Summary

The initiating activity of tret.-amylperoxyalkanes heretofore not reported in the literature, has been described. Polymerization of styrene in the presence of the peroxides has been carried out at $100 \pm 0,2^\circ$ and the intrinsic viscosity of the resultant polymers and the rate of initiation have been determined. The polymerization rate and the intrinsic viscosity of the polymers have been determined relative to the number of carbon atoms on the carbon atom of peroxide bound to two peroxide groups. Based on an analysis of the resultant polymers it has been suggested that on initiation of the polymerization of styrene, tret.-amylperoxyalkanes decompose only at a single —O—O— bond.