

УДК 678.01:53

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ПЕРЕКИСНЫХ ИНИЦИАТОРОВ  
НА МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ  
ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ.  
АЦИЛЬНЫЕ ПЕРЕКИСИ

*С. С. Иванчев, Н. И. Соломко*

В предыдущем сообщении [1] было обращено внимание на возможность возникновения вторичных процессов на глубоких стадиях полимеризации за счет участия первичных свободных радикалов, образующихся при разложении инициатора, в реакциях передачи цепи на полимер. Предположение о возможности таких реакций при полимеризации стирола было для некоторых перекисей высказано ранее [2], а для динитрила азоизомасляной кислоты подтверждено Оливэ и сотрудниками применением меченого инициатора и изучением распределения концевых групп в полимере [3]. Такие вторичные процессы приводят к образованию разветвленных полимеров. Возникновение разветвленности полимерных молекул должно сильно сказаться на фракционном составе образующегося полимера. В связи с этим в настоящей работе нами рассматривается изменение молекулярновесового распределения (МВР) полистирола, полученного в присутствии различных инициаторов и при разной глубине превращения мономера в полимер.

Объектами изучения были избраны диацильные перекиси (перекись бензоила, перекись лаурила, перекись бутирила), подробно рассмотренные ранее [1], а также широко примеяющийся трет.бутилпербензоат (ТБПБ).

Полимеры для исследования получали при полимеризации стирола в массе в одинаковых по диаметру малых сосудах. Для выделения полимера на малых глубинах превращения (менее 7—9%) полимеризационную систему резко охлаждали для прекращения процесса и выливали в избыток спирта для отделения полимера. Полимер в дальнейшем высушивали в вакуум-сушилке. Концентрация перекисей во всех полимеризационных опытах была 0,05 моль/л мономера. Температура полимеризационных опытов для диацильных перекисей была 73,5°, для ТБПБ — 95°. Фракционирование проводили методом дробного осаждения с применением аппарата и методики, описанных в [4]. В качестве растворителей использовали бензол марки х.ч., в качестве осадителя — этиловый спирт. О молекулярном весе фракций полимеров судили по характеристической вязкости  $[\eta]$  их бензольных растворов. Фракционированию подвергали полимеры, полученные на малых глубинах превращения (стационарные условия), и полимеры при практически полной конверсии. Каждый полимер делили на 10—15 фракций, определяли их весовые доли и характеристические вязкости на основе полученных экспериментальных данных строили кривые интегрального молекулярновесового распределения.

На рис. 1 приведены интегральные кривые МВР полистиролов, полученных при инициировании полимеризации перекисью бензоила. На этом же рисунке приведены дифференциальные кривые молекулярновесового распределения, полученные на основе графической обработки интеграль-

ных кривых. Мы видим, что в случае применения перекиси бензоила глубина конверсии не оказывает существенного влияния на характер МВР. При увеличении глубины конверсии при полимеризации происходит небольшое смещение кривых МВР в область более высоких  $[\eta]$ . Это смещение кривых МВР следует связывать с влиянием нарастающей вязкости полимеризационной системы на константы полимеризации, особенно константу обрыва [5]. При этом происходит увеличение средней степени полимеризации получающегося полимера и соответствующее увеличение

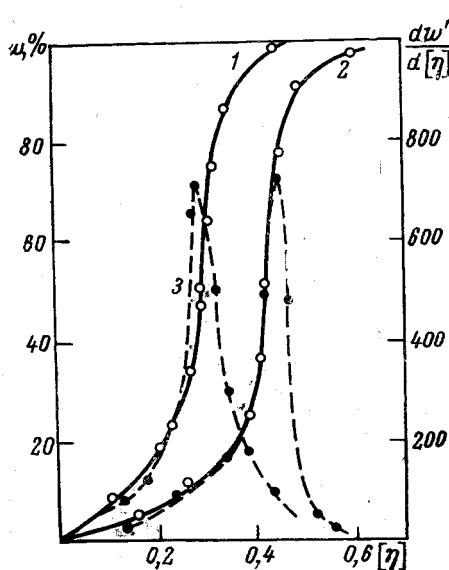


Рис. 1

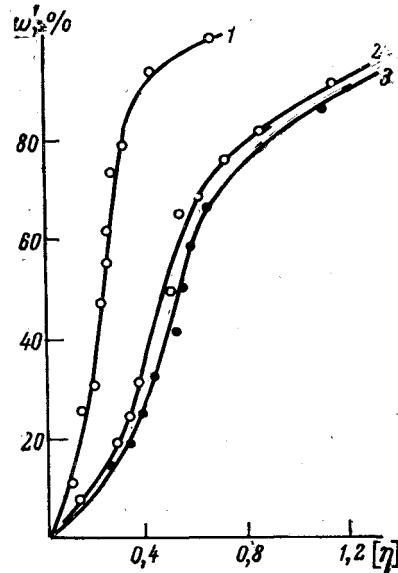


Рис. 2

Рис. 1. Интегральные и дифференциальные кривые распределения полистиролов, полученных при инициировании полимеризации перекисью бензоила.

Температура полимеризации  $73,5^{\circ}$ . 1, 3 — глубина конверсии 10%, 2, 4 — глубина конверсии 100%

Рис. 2. Интегральные кривые МВР полистиролов, полученных при инициировании полимеризации перекисью лаурила и перекисью бутирила.

Температура полимеризации  $73,5^{\circ}$ . 1 — перекись лаурила, глубина конверсии 10%, 2 — тоже, глубина конверсии 100%, 3 — перекись бутирила, глубина конверсии 100%

$[\eta]$ . Как мы видим по кривым МВР, этот эффект для полистирола выражен не очень сильно.

Иная картина наблюдается у полимеров, полученных при инициировании полимеризации перекисью лаурила и перекисью дибутирила. Результаты определения молекулярновесового распределения для этих полимеров показаны на рис. 2. Мы видим, что на малых глубинах превращения характер кривой МВР (кривая 1) аналогичен кривым МВР полистиролов, полученных в присутствии перекиси бензоила. Однако на глубоких стадиях полимеризации характер кривых распределения резко меняется. Происходит не только смещение кривых МВР в область больших  $[\eta]$ , но сильно меняется и ширина кривой МВР. Так, если на малых глубинах конверсии интервал изменения  $[\eta]$  для выделенных фракций находится в пределах 0,1—0,6, то при полной конверсии этот интервал расширяется до 1,3. Это изменение МВР следует связывать исключительно с природой применяющегося инициатора, так как все другие условия полимеризации полностью идентичны. Как показывает характер кривых, изменения появляются только на глубоких стадиях полимеризации, т. е. при накоплении полимера в системе. При сравнении характера кривых

МВР полимеров, полученных при инициировании полимеризации перекисью лаурила и перекисью бутирила, мы не наблюдаем существенных отличий, как это было видно при рассмотрении кинетики полимеризации [6].

На первый взгляд полученные экспериментальные данные можно объяснить тем, что алифатические диацильные перекиси значительно менее стабильны, чем перекись бензоила [7], и расходуются в процессе полимеризации. Уменьшение концентрации инициатора сопровождается ро-

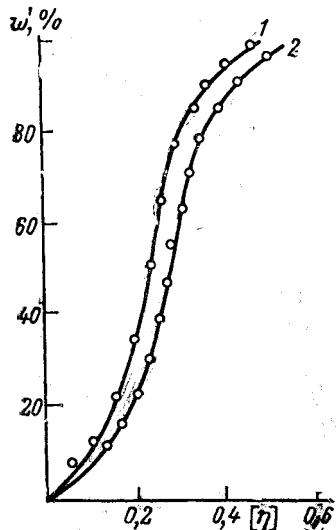


Рис. 3

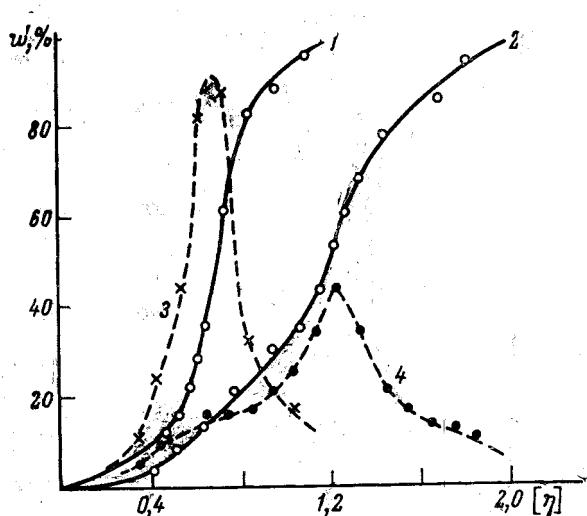


Рис. 4

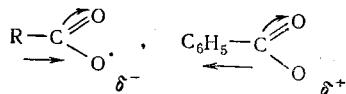
Рис. 3. Интегральные кривые распределения полистиролов по молекулярным весам при инициировании полимеризации перекисью бензоила. Температура полимеризации 85°. 1 — глубина конверсии 10%, 2 — глубина конверсии 100%.

Рис. 4. Кривые распределения по молекулярным весам полистиролов, полученных при полимеризации, инициированной трет.бутилпербензоатом. Температура полимеризации 95°. 1 — глубина конверсии 10%, 2 — глубина конверсии 100%, 3 и 4 — соответствующие дифференциальные кривые распределения

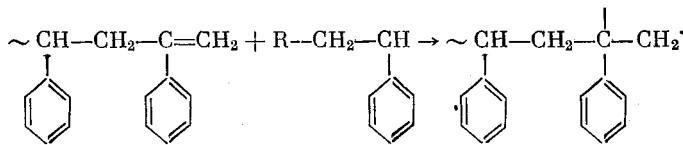
стом средней степени полимеризации, поэтому меняется характер МВР с увеличением глубины превращения. Для проверки правильности этого предположения нами было изучено МВР полистиролов на разных глубинах превращения, полученных при инициировании полимеризации перекисью бензоила при 85°. При этой температуре расход инициатора в процессе полимеризации будет приблизительно такой же, как при инициировании алифатическими перекисями. Полученные данные приведены на рис. 3. Несмотря на тот же расход инициатора, характер кривых МВР в этом случае также очень мало изменяется с глубиной. Наблюдаем только смещение кривых в область большей  $[\eta]$ . Поэтому можем утверждать, что полученные экспериментальные данные не связаны с расходом инициатора в процессе полимеризации. Предположение об уменьшении эффективности инициирования при высоких конверсиях, высказанное недавно Носаевым [8], также маловероятно, ибо трудно объяснить отсутствие этого эффекта у перекиси бензоила и наличие у родственных соединений.

С нашей точки зрения более вероятным является объяснение, высказанное ранее [1, 6] об участии первичных свободных радикалов, образующихся при разложении перекисей, в процессах передачи цепи на полимер и образовании развитленных полимеров на глубоких стадиях превращения. Такая схема с учетом активности первичных перекисных радикалов хорошо согласуется с полученными экспериментальными данными. Воз-

можность таких реакций при инициировании полимеризации диацильными перекисями подробно рассмотрена нами в предыдущей работе [1]. Для перекиси бензоила такие процессы менее вероятны, кривые МВР на разных глубинах полимеризации подтверждают это. Для алифатических перекисей (перекись лаурила, бутирила) они более вероятны вследствие полярных факторов, поэтому кривые МВР изменяются на глубоких стадиях полимеризации. Полярные факторы, влияющие на избирательную активность образующихся первичных свободных радикалов, заключаются в следующем. Алифатические группы, характеризующиеся положительным индукционным эффектом, приводят к увеличению электронной плотности у атома кислорода с неспаренным электроном; в случае перекиси бензоила — наоборот:



У молекулы полистирола (или стирола) атом водорода у третичного углерода также находится под влиянием фенильного ядра, что приводит к уменьшению электронной плотности. Учитывая влияние полярных факторов [9], следует ожидать более легкого отрыва атомов водорода в молекулах полистирола или мономерного стирола алифатическим ацильным радикалом и затруднения этой реакции для перекиси бензоила. Передача цепи через мономер с участием первичных радикалов приводит к образованию полимерных молекул с ненасыщенными кольцевыми группами, сохраняющими реакционную способность и также приводящими к образованию разветвленных молекул полимеров по схеме:



Все эти процессы, естественно, приводят к изменению фракционного состава полимеров на глубоких стадиях превращения.

Изменением фракционного состава полимера следует также объяснить различное нарастание характеристической вязкости с глубиной превращения при инициировании полимеризации различными перекисными соединениями [6].

На рис. 4 приведены результаты определения МВР полистиролов, полученных при инициировании полимеризации трет.бутилпербензоатом. Мы видим, что в этом случае также происходит изменение характера кривых МВР на разных глубинах конверсии. При разложении трет.бутилпербензоата образуются свободные радикалы двух типов: бензоил- или фенилрадикалы и трет.бутоксирадикалы. Однако, сравнивая с действием перекиси бензоила, ответственным за изменение МВР следует считать только трет.бутоксирадикалы.

На основе полученных экспериментальных данных мы видим, что природа применяющегося инициатора оказывает влияние не только на кинетику протекания полимеризации, но также на характер и строение образующихся макромолекул — на молекулярновесовое распределение полимера. Поэтому при выборе инициирующей системы следует учитывать возможность протекания вторичных эффектов такого характера. Эти вторичные процессы, естественно, будут определяться не только строением применяющегося инициатора, но также природой полимеризующегося мономера или образующегося полимера.

## Выводы

1. Определено молекулярновесовое распределение полистиролов, полученных при инициировании полимеризации ацильными перекисями — перекисью бензоила, перекисью бутирила, перекисью лаурила и трет.бутилпербензоатом.

2. Показано, что характер молекулярновесового распределения с изменением глубины превращения при инициировании полимеризации диацильными перекисями алифатических кислот и трет.бутилпербензоатом меняется в сильной степени, в то время как для перекиси бензоила это изменение незначительно. Полученные данные объясняются вторичными процессами передачи цепи на полимер с участием перекисных радикалов, образующихся при разложении инициатора. Различная активность этих радикалов к реакциям отрыва водорода объясняется влиянием полярных факторов на их реакционность.

Одесский государственный  
университет им. И. И. Мечникова

Поступила в редакцию  
22 III 1965

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Галибей, С. С. Иванчев, А. И. Юрженко, Высокомолек. соед., 7, 1746, 1965.
2. С. С. Иванчев, А. И. Юрженко, Н. И. Соломко, Докл. АН СССР, 140, 1079, 1961.
3. Г. Генричи-Оливэ, С. Оливэ, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, М., 1960 г. секция III, стр. 243.
4. А. И. Шатештейн, Ю. Н. Вырский, Н. А. Правикова и др., Определение молекулярных весов полимеров, Изд. «Химия», М.—Л., 1964, стр. 144.
5. M. S. Matheson, E. E. Aueg, E. B. Bevilacqua, J. Hart, J. Amer. Chem. Soc., 73, 700, 1951.
6. С. С. Иванчев, В. И. Галибей, А. И. Юрженко, Высокомолек. соед., 7, 74, 1965.
7. А. И. Юрженко, С. С. Иванчев, В. И. Галибей, Докл. АН СССР, 140, 1348, 1961.
8. Г. А. Носаев, Т. В. Рейзих, Высокомолек. соед., 6, 2046, 1964.
9. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, В. А. Кроль, Л. М. Романов, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, М., 1955, стр. 810.

## THE EFFECT OF PEROXIDE INITIATORS STRUCTURE OF THE MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF POLYMERS PREPARED ACYL PEROXIDES

S. S. Ivanchev, N. I. Solomko

Summary

It was studied molecular weight distribution of polystyrene samples prepared by initiation with acyl peroxides such as benzoyl peroxide, butyryl peroxide, lauryl peroxide and tert.-butylperbenzoate. It was shown that the character of molecular weight distribution changes with the degree of conversion to the higher extent at initiation with aliphatic diacyl peroxides than in case of benzoyl peroxide. The data obtained could be interpreted with the secondary processes of chain transfer to polymer by peroxide radicals formed at the initiator decomposition. Different activity of the radicals formed in the hydrogen abstraction reaction is explained with polar factor effects.