

УДК 66.095.26+678.674

**КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
ПОЛИМЕРНОЙ ПЕРЕКИСИ СЕБАЦИНОВОЙ КИСЛОТЫ
И ИНИЦИИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МАКРОРАДИКАЛАМИ**

H. С. Цветков, Р. Ф. Марковская

Полимерные перекиси двухосновных органических кислот являются многофункциональными инициаторами радикальной полимеризации. Полимеризационный процесс, возбуждаемый этими веществами, имеет ряд существенных особенностей, которые выделяют его среди реакций обычной радикальной полимеризации [1]. При термическом распаде происходит последовательное разрушение перекисных связей, что обуславливает многократное образование свободных радикалов из одной полифункциональной молекулы перекисного инициатора. Если термическое разложение полимерной перекиси происходит в среде способного к полимеризации вещества, то эта перекись в виде осколков частично термически разложившихся молекул относительно скоро оказывается в составе образующегося полимера. Так, ранее было показано [2], что доля молекул полимерного перекисного инициатора, которая не вызывает полимеризации за время t от начала полимеризационного процесса, равна $(1 - fp)^{\bar{n}}$ (где f — эффективность инициатора), т. е. является гиперболической функцией относительно коэффициента поликонденсации перекиси $(2\bar{n} + 1)$ и параболической функцией \bar{n} -го порядка относительно доли термически разложившихся перекисных связей (p). В рассматриваемых условиях полимеризационный процесс на последующих стадиях будет инициироваться в основном большими полимерными радикалами, которые образуются в результате термического разложения сложных полистирольно-перекисных макромолекул. Большой размер свободных радикалов и, следовательно, их малая подвижность могут привести к увеличению «клеточного эффекта» и тем самым к понижению эффективности инициирования. Одновременно с этим возможно уменьшение обрыва реакционных цепей и связанное с этим неизбежное возрастание времени жизни и концентрации радикалов для данной скорости инициирования. Не исключено, что часть малоподвижных радикалов будет дезактивироваться по мономолекулярному механизму, что должно проявиться в изменении порядка реакции полимеризации по инициатору. Руководствуясь изложенными выше соображениями, мы провели настоящую работу, целью которой было изучение кинетики полимеризации стирола под действием макрорадикалов.

Термическое разложение полимерной перекиси себациновой кислоты в различных растворителях. Первым этапом работы явилось изучение кинетики термического разложения полимерной перекиси себациновой кислоты (ППСК) в стироле. Для сравнения были выполнены опыты по разложению перекиси в других растворителях. Методика кинетических исследований по термическому разложению полимерной перекиси описана

ранее [3]. Содержание перекиси в реакционной смеси определяли йодометрическим методом. Реакцию проводили в атмосфере углекислого газа.

Нами исследовалась (рис. 1) кинетика термического разложения ППСК в различных растворителях (стирол, толуол, этилбензол, бензол). Было установлено, что во всех случаях течение реакции описывается уравнением первого порядка. Влияние растворителя на скорость реакции разложения ППСК наиболее заметно проявляется в случае бензола. При 70°

константы термического разложения ППСК в этилбензоле, толуоле и стироле соответственно равны $4,26 \cdot 10^{-5}$; $4,84 \cdot 10^{-5}$; $5,14 \cdot 10^{-5}$ и $6,90 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹. Как известно, мономеры являются эффективными акцепторами свободных радикалов, поэтому в их присутствии цепной распад перекисей подавляется. В связи с этим различие в скоростях термического распада ППСК в указанных растворителях (по крайней мере в стироле, толуоле и этилбензоле) не может быть обусловлено влиянием индуцированного разложения и должно быть отнесено за счет изменения природы реакционной среды. Как показано на рис. 2, термическое разложение ППСК в стироле при 65°, в соответствии с мономолекулярным механизмом этой реакции, характеризуется одинаковой константой

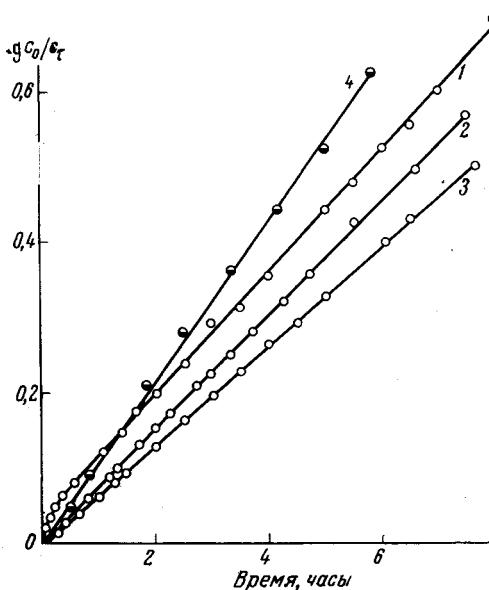


Рис. 1. Кинетика термического разложения ППСК при 70° в стироле (1), толуоле (2), этилбензоле (3) и бензоле (4)

скорости, независимо от исходной концентрации ППСК. Правда, при 70° обнаруживается небольшой «ход» константы при изменении содержания полимерной перекиси в исходной реакционной смеси. Однако это явление обусловлено, несомненно, небольшим изменением температуры реакционной смеси в результате протекания реакции полимеризации, которое очень трудно устраниТЬ при высоких степенях превращения мономера. Весьма важно отметить, что в пределах точности эксперимента константа скорости термического разложения ППСК в полимеризующемся растворителе, за исключением непродолжительного начального периода, на протяжении всего полимеризационного процесса и после практического полного исчерпания мономера остается постоянной.

Таким образом, физико-химические изменения, которые происходят в системе в результате полимеризации, не оказывают влияния на кинетику реакции термического разложения перекиси. К этим изменениям в первую очередь надо отнести вхождение инициатора в виде перекисных блоков в состав полимера, большое увеличение вязкости среды и, следовательно, значительное понижение скорости диффузии молекул, контракция объема системы и др. Из изложенного выше следует, что образование сополимера, состоящего из полистирольных и перекисных блоков, не стабилизирует сколько-нибудь заметно перекисные связи. Можно также утверждать, что отдельные звенья макромолекул полимера, находящегося в стеклообразном состоянии, сохраняют достаточную подвижность, которая обеспечивает их реакционную способность внутри цепи (в данном случае — разрыв цепи). Изучение термического разложения перекисных связей в полиметилметакрилате показало, что этот процесс проходит без

заметного изменения коэффициента полимеризации полимера. По-видимому, распад перекисных связей в составе твердого полимера приводит к выделению из макромолекулярной цепи групп CO_2 . Образовавшиеся при термическом распаде макрорадикалы, вследствие сильно выраженного «клеточного эффекта», взаимодействуют преимущественно между собой. Энергия активации термического разложения ППСК в стироле равна 29,7 ккал/моль.

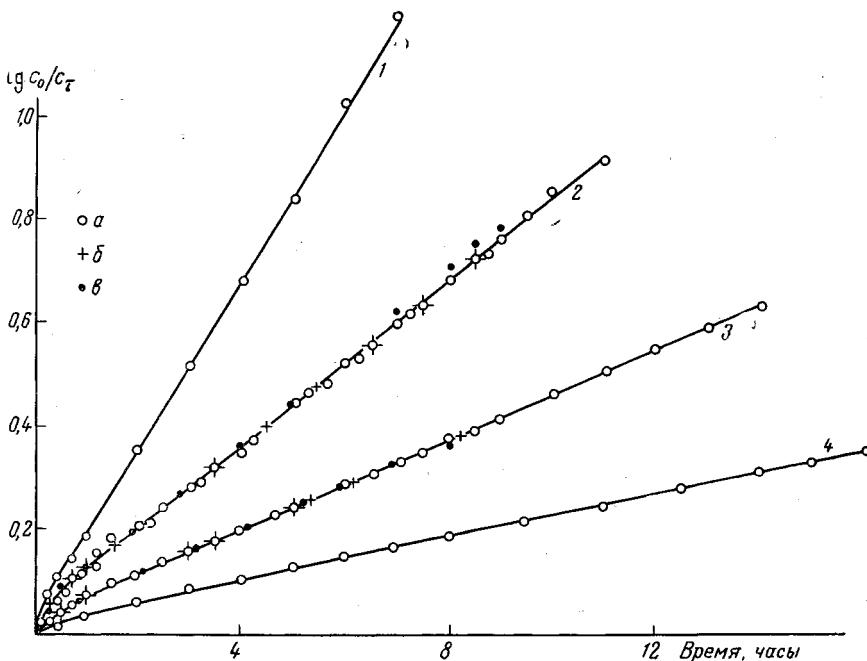


Рис. 2. Кинетика термического разложения ППСК в стироле при: 1 — 75°; 2 — 70°; 3 — 65°; 4 — 60°

Исходные концентрации ППСК (г/100 мл): $a = 1$, $b = 2$, $c = 4$

Полимеризация стирола под действием макрорадикалов. В работе были использованы готовыми и синтезированы следующие вещества. Продажный стирол очищали от ингибитора и примесей обычным способом. В качестве растворителя использовали бензол марки х.ч. (для криоскопии), который дополнительно очищали от тиофена обработкой серной кислотой. Инициаторами полимеризации служили ППСК, полученная по ранее описанной методике [3], и активный полистирол (АП), в составе молекул которого содержались блоки полимерного инициатора. ППСК после тщательной очистки содержала 95 % активного кислорода, что соответствует коэффициенту поликонденсации ее 40,3 (молекулярный вес 4030). АП готовили полимеризацией стирола в массе при 70°. Для инициирования полимеризационного процесса было взято 4,23 % ППСК или $1,05 \cdot 10^{-3}$ моля / 100 г. За время полимеризации (3 часа) разложение ППСК в реакционной смеси составляло 48,15 %, а глубина полимеризации стирола достигала 56,3 %. Очистку АП от не вошедшего в состав полимера перекиси проводили переосаждением АП до отрицательной реакции на перекись в растворе, из которого был выделен АП. В полимере, высушенному до постоянного веса в вакууме при 25°, содержание активного кислорода составляло 2,02 %, характеристическая вязкость равнялась 0,43, что соответствует коэффициенту полимеризации 505. При очистке АП произошло уменьшение содержания активного кислорода. Это видно из того, что в реакционной смеси после 3 час. полимеризации содержание активного кислорода составляло 2,1 %. Поскольку при проведении полимеризации практически

вся ППСК вошла в состав полимера, содержание активного кислорода в АП должно равняться $2,1/0,563 = 3,73\%$. Исходя из коэффициента полимеризации АП и количества активного кислорода в нем, можно показать, что на каждую макромолекулу АП приходится в среднем 5,3 перекисной группы. Для регулирования вязкости исходной реакционной смеси при инициировании полимеризации активным полистиролом применяли не-

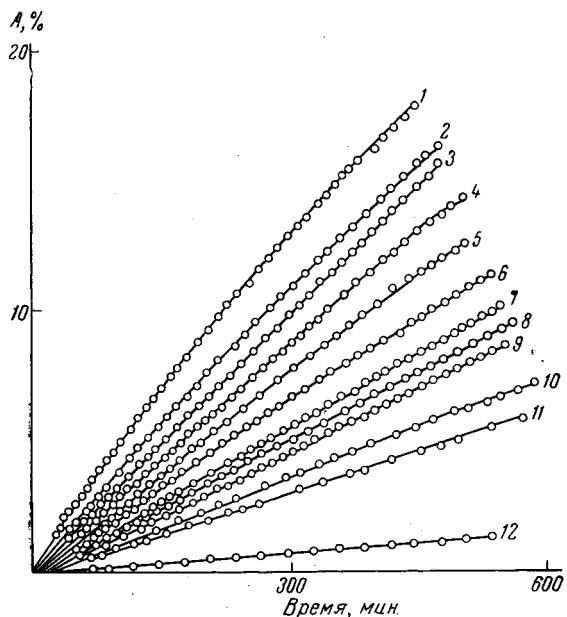


Рис. 3. Выход полистирола в зависимости от продолжительности полимеризации при 60°

Концентрация АП (α -атомы активного кислорода) $\cdot 10^2$:
 1 — 1,5; 2 — 1,2; 3 — 1,05; 4 — 0,751; 5 — 0,6; 6 — 0,45;
 7 — 0,3; 8 — 0,225; 9 — 0,195; 10 — 0,135; 11 — 0,075;
 12 — 0. А — глубина полимеризации

активный полистирол (НП) с коэффициентом полимеризации 505, который, в отличии от АП, не содержал перекисных групп.

Реакционную смесь для изучения кинетики полимеризации готовили следующим образом. Рассчитанное количество АП и НП растворяли в бензole, после этого в раствор вводили соответствующее количество стирола. Реакционную смесь освобождали от растворенного кислорода воздуха трехкратным замораживанием в твердой углекислоте и вакуумированием с последующим заполнением сосуда азотом. Очищенную таким образом реакционную смесь без контакта с воздухом вводили в дилатометр, в котором проводили полимеризацию. В большинстве опытов в реакционной смеси сохранялись постоянными следующие весовые соотношения: (АП + НП) : стирол : бензол — 1 : 2,5 : 2,5. Во всех случаях общее содержание полистирола в исходной реакционной смеси равнялось 16,67 %. Для изучения влияния концентрации АП на кинетику полимеризации содержание его в реакционной смеси варьировалось в пределах от 0 до 16,67 вес. %.

На рис. 3 показаны кинетические кривые зависимости глубины полимеризации стирола от времени $S, \% = f(t)$ при использовании в качестве инициатора АП. Из рисунка видно, что форма кинетических кривых не имеет существенных отличий по сравнению с кинетическими кривыми обычной радикальной полимеризации в растворе. Рис. 4 иллюстрирует зависимость $\lg v_{\text{пол}}$ стирола от $\lg c_{\text{ап}}$ для полимеризации при 60 и 70° . В обоих случаях наклон прямых одинаков и соответствует тангенсу 0,49—0,5. Таким образом, порядок реакции полимеризации по инициатору

равен 0,5. Следовательно, при инициировании полимеризации стирола АП мономолекулярная дезактивация реакционных цепей не проявляется.

Для оценки эффективности инициирования полимеризации активным полистиролом были поставлены опыты в аналогичных условиях с применением в качестве инициатора ППСК. Для регулирования вязкости реакционной смеси с целью создания сравнимых условий в начальный период

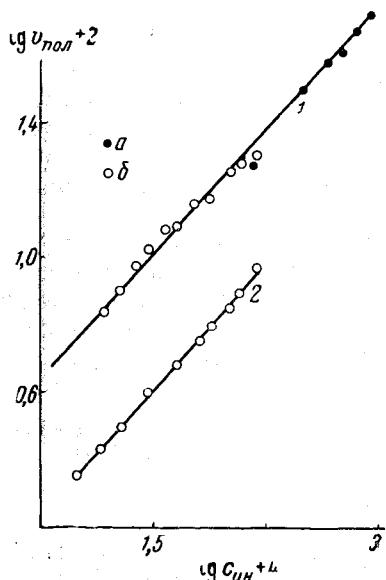


Рис. 4

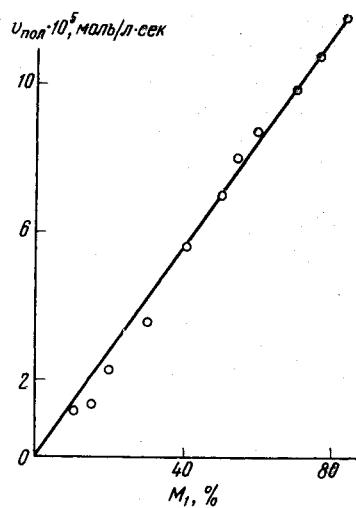


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость $\lg v_{\text{пол}}$ от $\lg c_{\text{ин}}$ при полимеризации стирола в растворе
1 — 70°, 2 — 60°. Инициатор: а — ППСК, б — АП

Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации стирола при 70° от концентрации мономера

Концентрация АП — 16,67 вес.%, растворитель — бензол. M_1 — содержание стирола в смеси

полимеризации использовали НП. Как видно из рис. 4, экспериментальные точки, независимо от применяемого инициатора (АП или ППСК), укладываются практически на одну прямую. Константы полимеризации $k_p (k_{\text{ин}} / k_0)^{1/2}$ соответственно равны $1,35 \cdot 10^{-4}$ и $1,38 \cdot 10^{-4}$ моль $^{-1/2} \cdot \text{л}^{1/2} \cdot \text{сек}^{-1}$. Исходя из этого и принимая во внимание, что термический распад по перекисным связям в ППСК и АП идет с одинаковой скоростью, можно сделать вывод об одинаковой эффективности обоих инициаторов. Таким образом, величина «клеточного эффекта» не изменяется при вхождении полимерной перекиси в состав полимерной макромолекулы стирола. Эффективная энергия активации полимеризации стирола в растворе под действием АП и ППСК соответственно равна 20,2 и 20,6 ккал/моль, т. е. в пределах ошибки опыта может быть принята одинаковой. Интересно отметить, что константа скорости полимеризации стирола в массе в присутствии ППСК как инициатора равна $1,85 \cdot 10^{-4}$ моль $^{-1/2} \cdot \text{л}^{1/2} \cdot \text{сек}^{-1}$, т. е. приблизительно на 35% больше по сравнению с константой полимеризации в растворе в присутствии НП. Можно было предположить, что различие в константах обусловлено порядком реакции полимеризации по мономеру, отличным от первого. Однако проведенные соответствующие опыты в сравнимых условиях (рис. 5) показывают, что порядок реакции по мономеру в относительно широком интервале концентраций мономера оказывается постоянным и равным первому. Только ниже 40%-ной концентрации мономера в реакционной смеси наблюдается относительное уменьшение выхода полимера, что может быть обусловлено увеличением

дели обрыва реакционных цепей первичными радикалами. Таким образом, различие в константах скорости полимеризации, очевидно, обусловлено влиянием на полимеризационный процесс полимера, который вводили в исходную реакционную смесь в виде АП и НП.

Выводы

1. Изучалась кинетика термического разложения полимерной перекиси себациновой кислоты в различных растворителях. Установлено, что во всех случаях распад перекиси идет по уравнению первого порядка. Влияние растворителя проявляется в изменении численного значения константы разложения. Реакция распада ППСК в полимеризующейся системе (стирол) проходит с постоянной константой скорости, независимо от изменения физико-химических свойств системы в результате полимеризации мономера и входления перекиси в состав молекул полимера.

2. Проведено исследование кинетики полимеризации стирола в растворе под действием активного полистирола, который имеет в своем составе перекисные группировки. Показано, что константа скорости полимеризации стирола и эффективная энергия активации одинаковы при использовании в качестве инициатора активного полистирола и полимерной перекиси себациновой кислоты.

Львовский государственный
университет им. Ивана Франко

Поступила в редакцию
1 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Цветков, Р. Ф. Марковская, Высокомолек. соед., 6, 2051, 1964.
2. Н. С. Цветков, Р. Ф. Марковская, Высокомолек. соед., 7, 169, 1965.
3. Н. С. Цветков, Е. С. Беледкая, Укр. химич. ж., 29, 1072, 1963.

KINETIC OF THERMAL DECOMPOSITION OF POLYMERIC PEROXIDE OF SEBACIC ACID AND INITIATION OF POLYMERIZATION BY MAKRORADICALS

N. S. Tsvetkov, R. F. Markovskaya

Summary

It was studied kinetics of thermal decomposition of polymeric peroxide of sebacic acid (PPSA) in different solvents. In all cases peroxide decomposition is first order reaction. Solvents effect influence the numerical value of the constant. PPSA decomposition in polymerizing system (styrene) proceeds with constant rate regardless of the changes of the system physico-chemical properties as result of the monomer polymerization and entering of peroxides into polymer molecules. It was carried out kinetic study of styrene polymerization in solution caused by active polystyrene with peroxide groups. The rate constant and apparent activation energy are equal when using as initiator active polystyrene and polymeric peroxide of sebacic acid.