

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОЛИМЕРА И РАСТВОРИТЕЛЯ
НА СКОРОСТЬ ИНИЦИРОВАНИЯ ЦЕПНОЙ
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

П. Е. Мессерле, Н. М. Зенит, Г. П. Гладышев

В ряде работ [1] отмечалось существенное снижение скорости инициирования цепной радикальной полимеризации с ростом вязкости среды. Однако при этом не учитывалось влияние изменения химической природы среды на константы инициирования. Очевидно, детальный механизм инициирования не может быть понят без учета природы растворителя, присутствующего в системе полимера и т. д.

В этой работе приводятся данные, касающиеся влияния природы растворителя и полимера на процесс инициирования перекисью бензоила.

Экспериментальная часть

Реактивы Перекись бензоила (ПБ) многократно перекристаллизовывали из бензола и хранили при -10° ; т. пл. 106° .

Бензол (х.ч.) перегоняли над металлическим натрием; т. кип. $76,5^\circ/687 \text{ мм}$.

Полистирол (ПС) и полиметилметакрилат (ПММА), синтезированные с инициатором радикального типа, дважды переосаждали из раствора в бензоле метиловым спиртом и петролейным эфиром, соответственно.

Полимеры высушивали до постоянного веса в вакууме при 40° .

Йод металлический, перед употреблением сублимировали. При проведении опытов использовали азот чистоты 99,99%, не содержащий кислорода.

Методика. Разложение ПБ в вязких растворах полистирола и полиметилметакрилата в бензоле проводили в запаянных ампулах, дегазированных по известной методике [2], которые выдерживали определенное время в термостате при $73^\circ \pm 0,1^\circ$ (максимальная продолжительность опыта 24 часа).

Начальная концентрация ПБ $0,0185 \text{ моль/л}$ была выбрана таким образом, чтобы исключить цепной распад инициатора [3]. Пробы на содержание ПБ анализировали методом ИК-спектроскопии. Для выяснения пригодности метода сравнивали ИК-спектры ПБ, ПС и ПММА в бензольных растворах до и после полного разложения инициатора. Сравнение ИК-спектров показало полное исчезновение характеристических полос поглощения ПБ ($1235, 1770 \text{ см}^{-1}$) после выдерживания растворов в ампулах при 73° в течение 45 час. (практически полное разложение).

Скорость распада ПБ определяли по уменьшению интенсивности характеристической полосы поглощения ИК-спектра в области 1770 см^{-1} . ИК-спектры снимали на приборе UR-10 с призмой из NaCl (кувета 500 мк , область записи $1600\text{--}1800 \text{ см}^{-1}$).

Эффективность инициирования (f) определяли методом ингибиции в присутствии йода [4]. Опыты проводили при $[\text{Со}]_{\text{ПБ}} = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ и $[\text{Со}]_i = 5 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$.

Вязкость растворов определяли на вискозиметре Геппнера при температуре опыта.

Результаты и их обсуждение

Распад ПБ в бензоле и в растворах ПС и ПММА в бензоле при выбранной концентрации ПБ протекает по первому порядку (рис. 1). В изученных пределах концентраций йод в присутствии ПБ расходуется по нулевому порядку, следовательно акцептирует все свободные радикалы.

Константы распада ($K_{\text{рас}}$) ПБ в вязких растворах ПС и ПММА в бензоле в пределах ошибки опыта ($\pm 10\%$) не зависят от вязкости среды и природы полимера и совпадают с $K_{\text{рас}}$ ПБ в бензоле (таблица). Эффективность инициирования снижается от 0,380 для чистого бензола ($\eta^{73^\circ} = 0,340 \text{ спуз}$) до 0,231 в растворе ПС в бензоле с $\eta^{73^\circ} = 50 \text{ спуз}$ и до 0,15 в растворе ПММА с $\eta^{73^\circ} = 1800 \text{ спуз}$.

Начальное падение эффективности с ростом вязкости системы происходит более резко в растворе ПС, чем ПММА. При вязкости $\sim 20 \text{ спуз}$

эффективность ПБ в растворе ПММА в бензоле \sim на 20% выше, чем в растворе ПС той же вязкости (рис. 2).

Эффективность ПБ в CCl_4 [1] ($f = 0,82$) примерно в 2 раза выше, чем в бензоле ($f \approx 0,38$) (рис. 2, 3). Однако характер снижения f при

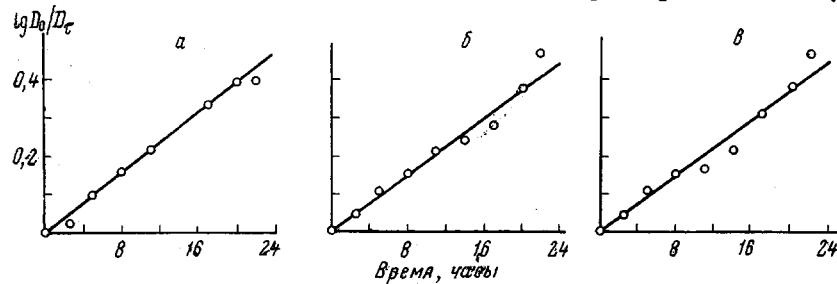


Рис. 1. Разложение ПБ при 73°:

a — раствор ПС в бензоле с $\eta^{730} = 51 \text{ cmyas}$; *b* — раствор ПММА в бензоле с $\eta^{730} = 57,8 \text{ cmyas}$; *c* — в бензоле с $\eta^{730} = 0,34 \text{ cmyas}$; D_0 — оптическая плотность исходного раствора, D_τ — оптическая плотность раствора в процессе нагревания в момент времени τ

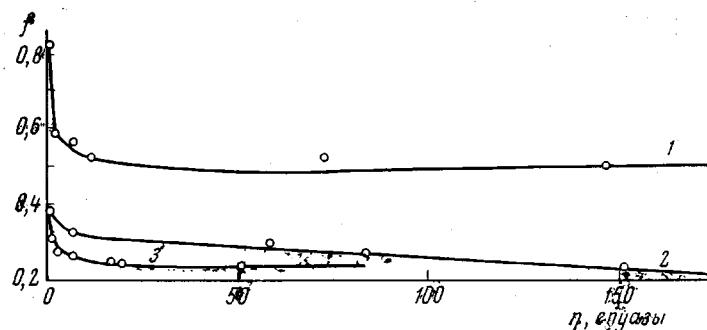


Рис. 2. Зависимость эффективности инициирования (f) ПБ от вязкости среды при 73°:

1 — раствор ПС в CCl_4 ; 2 — раствор ПММА в бензole; 3 — раствор ПС в бензоле

увеличении концентрации ПС в растворе сохраняется одинаковым как в CCl_4 , так и в бензоле (рис. 2).

Снижение на 50% эффективности инициирования ПБ в бензole по сравнению с CCl_4 , определяемой методом акцептирования радикалов йодом, нельзя объяснить количественно только разницей реакционной способности бензола и CCl_4 по отношению к бензоатным и фенильным

Значения $K_{\text{рас}}$ и f для ПБ в C_6H_6 и вязких растворах ПС и ПММА
(f — рассчитаны при средних значениях $K_{\text{рас}}$, равных: для ПС — $1,17 \cdot 10^{-5}$ и для ПММА — $1,16 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$)

радикалам [5]. По-видимому, одной из причин наблюдаемого факта является образование довольно стойкого комплекса бензола с йодом [6]. Комплексообразование затрудняет реакцию йода со свободными радикалами, способствует протеканию в системе вторичных реакций с участием бензоатных и фенильных радикалов, что снижает наблюдаемую эффективность инициирования.

Резкое снижение эффективности инициирования ПБ в CCl_4 с увеличением концентрации ПС (рис. 2) (увеличение η^{73° до 10 спуз.) объясняется не только подавлением диффузионного выхода радикалов из «клетки» в силу увеличения вязкости среды, но и тем, что сам ПС является активным акцептором бензоатных радикалов [7].

Менее резкое начальное падение эффективности инициирования в бензольных растворах ПММА определяется заменой части активных молекул бензола на малоактивный ПММА. Это частично «компенсирует» подавление диффузионного выхода бензоатных радикалов с увеличением вязкости среды. Подобной «компенсации» не наблюдается в растворах ПС в бензоле, поскольку их активности по отношению к бензоатным радикалам, вероятно, равны.

Рис. 3. Зависимость эффективности инициирования f ПБ от содержания C_6H_6 в смеси $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CCl}_4$

Увеличением вязкости среды. Подобной «компенсации» не наблюдается в растворах ПС в бензоле, поскольку их активности по отношению к бензоатным радикалам, вероятно, равны.

Выводы

1. Методом ИК-спектроскопии исследован распад перекиси бензоила в растворах полистирола и полиметилметакрилата в бензоле и в растворах полистирола в CCl_4 , а также в смесях CCl_4 и C_6H_6 разного состава при 73° .
2. Определены константы распада перекиси бензоила ($K_{\text{рас}}$) и эффективности инициирования (f) в пределах изменения вязкости от 0,5 до 2200 спуз.
3. Значительное влияние изменения некоторых физических и химических свойств среды на скорость инициирования обусловливает необходимость учета этого влияния на кинетику радикальной полимеризации.

Институт химических
наук АН КазССР

Поступила в редакцию
7 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Е. Мессерле, С. Р. Рафиков, Г. П. Гладышев, Докл. АН СССР, 166, 158, 1966; С. Р. Рафиков, Г. П. Гладышев, International symposium on makrom. chem., Prague, (1965), Preprint: p. 299; П. Е. Мессерле, Г. П. Гладышев, Высокомолек. соед., 8, 1818, 1966; Г. П. Гладышев, П. Е. Мессерле, Т. Т. Омаров, С. Р. Рафиков, Докл. АН СССР, 168, 1093, 1966; Д. Харди, К. Нитрай, Н. Федорова, Г. Ковач, Высокомолек. соед., 4, 1872, 1962.
2. Г. П. Гладышев, Полимеризация винильных мономеров, Изд-во АН КазССР, 1964, стр. 1.
3. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, 1959.
4. G. S. Hammond, J. N. Sen and Ch. E. Boozer, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3244, 1955.
5. E. W. Smith, J. Chem. Phys., 16, 592, 1948; K. Tohumagi, K. Horie, O. Saito, Tetrhedron, 21, 867, 1965; R. T. Morrison, J. Cazes, N. Samhoff, C. A. Howe, J. Amer. Chem. Soc., 84, 4152, 1962; О. А. Ряутов, Теоретические основы органической химии, Изд-во МГУ, 1964, стр. 372; Ф. Юдеш, Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов, изд-во «Мир», 1966; Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 35, 2306, 1961.
6. А. И. Теренин, Успехи химии, 24, 121, 1955.
7. H. C. Haas, J. Polymer Sci., 55, 33, 1961.