

## КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПЕРЕКИСЕЙ В СТИРОЛЕ

*Н. С. Цветков, Р. Ф. Марковская, А. А. Сорокин*

Скорость полимеризации стирола в массе при использовании в качестве инициаторов полимерных перекисей пимелиновой (ПИМК), пробковой (ПРК), азелаиновой (ПАЗК) и себациновой (ПСК) кислот не зависит от вида применяемой перекиси [1]. В то же время скорость распада этих перекисных соединений в бензоле закономерно понижается в перечисленном выше ряду. Расчет эффективностей инициаторов полимеризации на основании этих данных приводит к очень низким их значениям, которые в случае ПИМК и ПРК уменьшаются соответственно до 0,16 и 0,20 [1].

Естественно можно предположить, что на распад полимерных перекисей оказывает существенное и неодинаковое влияние природа растворителя. Как было установлено ранее [2], термическое разложение ПСК в бензоле протекает с более высокой скоростью, чем в других растворителях, в частности в стироле. При высоких температурах обнаруживается заметное отличие механизма распада ПСК в бензоле от закономерностей реакций первого порядка.

Для суждения о действительных эффективностях полимерных инициаторов необходимо определить скорости гомолитического распада перекисей в условиях, которые наиболее полно соответствуют условиям полимеризационного процесса. С этой целью в настоящей работе представлены данные о термическом разложении ряда полимерных перекисей (ПП) в среде полимеризующегося мономера, а также в твердых продуктах полимеризации. Для более полной характеристики свойств ПП их ряд расширен. Кроме ранее исследованных ПП двухосновных кислот нами синтезированы не описанные в литературе полимерные перекиси нонандикарбоновой (ПНК) с коэффициентом поликонденсации ( $P_n$ ), равным 22, декандикарбоновой (ПДК,  $P_n = 8$ ), додекандикарбоновой (ПДДК,  $P_n = 9$ ), тетрадекандикарбоновой (ПТДК,  $P_n = 10$ ), гексадекандикарбоновой (ПГДК,  $P_n = 10$ ) кислот. Эти соединения изучены как инициаторы полимеризации.

### Экспериментальные данные и их обсуждение

Приготовление ПП и их очистка описаны ранее [3]. Применяемый в качестве растворителя стирол очищали по обычной методике; содержание основного вещества, определенное бромированием по Кауфману, составляет 99,8%. Во всех случаях для приготовления реакционной смеси использовали свежеперегнанный мономер.

Термическое разложение ПП проводили в запаянных ампулах, реакционное пространство в которых предварительно освобождали от воздуха пропусканием очищенного азота. Для эффективного отвода тепла, выделяющегося в результате полимеризации стирола, ампулы в термостате непрерывно вращали, что обеспечивало также распределение вязкой реакционной смеси и твердого полимера на стенках ампулы в виде равномерной пленки. Содержание активного кислорода в реакционной смеси определяли иодометрическим методом. Учитывая возможность протекания реакции иодирования стирола в процессе анализа и получения заниженных значений содержания ПП, были поставлены контрольные опыты. На основании полученных при этом данных установлено, что в присутствии максимально возможного при кинетических исследованиях количества стирола относительное занижение содержания ПП не превышает 2–3%, что находится в пределах точности анализов.

Термическое разложение ПП проводили в температурном интервале 60–80°. Как отмечалось ранее, ПП глутаровой (ПГК) и адипиновой (ПАДК) кислот нерастворимы в стироле [4, 5], поэтому на ранних стадиях процесса система была гетерогенной. На рис. 1 представлены кинетические кривые термического разложения ПГК и ПАДК. В обоих случаях в начале наблюдается ускорение процесса разложения ПП. В дальнейшем, когда система становилась визуально гомогенной, процесс описывался кинетическим уравнением первого порядка.

Термическое разложение ПИМК — ПДК протекает по мономолекулярному механизму. Правда, в некоторых случаях на протяжении первых

20—30 мин. наблюдается распад с более высокими скоростями, что отмечено нами ранее [2]. Как и при термическом разложении ПСК [2], деструкция в стироле всех исследованных ПП не зависит от изменения вяз-

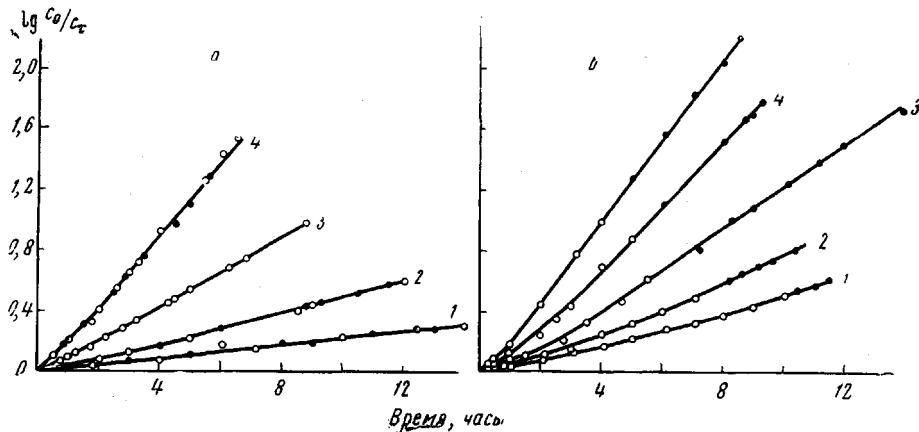


Рис. 1. Термическое разложение ПГК (а) и ПАДК (б) в стироле

Исходные концентрации перекиси ( $\text{г}/100 \text{ мл}$ ): а — 1 (○) и 0,5 (●); б — 1. Температура: 1а — 65°; 2а, 16 — 70°; 2б — 72,5°; 3а, 3б — 75°; 4а, 4б — 77,5°; 4а, 5б — 80°. б: ○ — разложение перекиси в полимеризующейся системе; ● — разложение перекиси после предельной конверсии мономера

кости реакционной смеси, обусловленной конверсией мономера (рис. 2). Исследование реакции разложения ПП при различных исходных концентрациях ( $1\text{--}0,01 \text{ г-осново-молль/л}$ ) подтвердило, что изменение исходного содержания перекисей не оказывает влияния на константу скорости (рис. 3), т. е. распад ПП в стироле и полистироле протекает гомолитически по мономолекулярному механизму. Константы скоростей реакций первого порядка для ПИМК — ПГДК при всех исследованных температурах имеют соответствующие одинаковые численные значения (рис. 4). Исключение составляют лишь ПГК и ПАДК. Мономолекулярный распад этих соединений в стироле характеризуется более низкими численными значениями констант скоростей. Наблюденный экспериментальный результат, по-видимому, обусловлен плохой растворимостью этих ПП в стироле, в результате чего при полимеризации стирола образуются такие сополимерные молекулы, в которых блоки ПП свернуты в плотные клубки. Это обуславливает более высокую термическую устойчивость в них перекисных связей. Энергии активации термического разложения исследуемых ПП в полимеризационной системе различаются в малой степени и находятся в пределах 29—30 ккал/моль (за исключением ПГК и ПГДК — 37 и 33 ккал/моль), т. е. соответствуют их численным значениям при использовании бензола в качестве растворителя ПП.

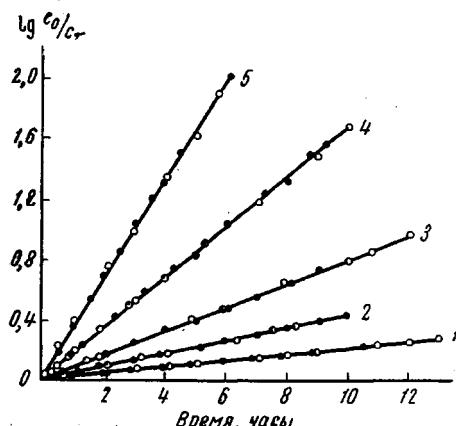


Рис. 2. Кинетика термического распада различных полимерных перекисей в

стироле:  
1 — 60° (○ — ПРК; ● — ПНК); 2 — 65°  
(○ — ПИМК; ● — ПДДК); 3 — 70° (○ —  
ПАЗК; ● — ПДК); 4 — 75° (○ — ПСК;  
— ПГДК); 5 — 80° (○ — ПТДК;  
● — ПДК)

Исходные концентрации перекисей  
 $1 \text{ г}/100 \text{ мл}$

мых ПП в полимеризационной системе различаются в малой степени и находятся в пределах 29—30 ккал/моль (за исключением ПГК и ПГДК — 37 и 33 ккал/моль), т. е. соответствуют их численным значениям при использовании бензола в качестве растворителя ПП.

Используя уравнение  $k_p / k_0^{1/2} = 380 \exp(-6500 / RT)$  [6] и экспериментально найденные суммарные константы полимеризации и константы

термического распада исследованных перекисей в стироле, были рассчитаны эффективности инициирования ПП ( $f$ ). Средние численные значения  $f$  оказались равными: ПИМК — 0,32, ПРК — 0,34, ПАЗК — 0,34,

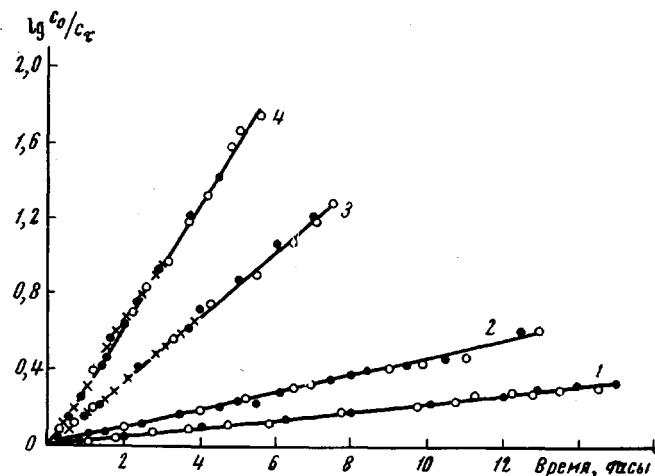


Рис. 3. Влияние исходной концентрации перекиси на ее термический распад в стироле:

1 — 60° (ПСК); 2 — 65° (ПАЗК); 3 — 75° (ПИМК); 4 — 80° (ПРК).  
Исходные концентрации перекиси ( $\text{г}/100 \text{ мл}$ ): 1 — 2 (○) и  $\frac{1}{4}$  (●);  
2 — 1 (○) и 4 (●); 3 — 0,852 (○), 17 (●) и 0,17 (×); 4 — 1,82  
(○), 18,2 (●) и 0,182 (×)

ПСК — 0,39, ПНК — 0,35, ПДК — 0,37; ПДДК — 0,36, ПТДК — 0,37 и ПГДК — 0,35.

В ряде опытов было изучено разложение перекисных связей в продуктах полимеризации, которые перед этим многократно переосаждали из бензола метанолом. Распад перекисных группировок в переосажденном полистироле во всех случаях идет по мономолекулярному механизму. Однако скорость этого процесса ниже, чем в полистироле, который не подвергался переосаждению. Можно было предположить, что это понижение скорости термического распада обусловлено потерей при переосаждении полимера наиболее лабильных перекисных связей. Действительно, процедура переосаждения полимера всегда приводит к значительному уменьшению содержания активного кислорода в полистироле.

Однако было показано, что если в переосажденный полистирол ввести некоторое количество стирола, то термическая деструкция перекиси будет происходить со скоростью, равной скорости распада ПП в полимеризующейся системе или в непереосажденном полистироле. Это позволяет предположить, что при выделении полистирола из раствора макромолекулы приобретают новое взаимное расположение, иное чем в полимере, первоначально полученному в результате блочной полимеризации. Термическое разложение перекисных связей в гетероцепочном полимере (каким является полистирол, синтезированный в присутствии ПП) при температурах ниже температуры стеклования не приводит к изменению молекулярного веса

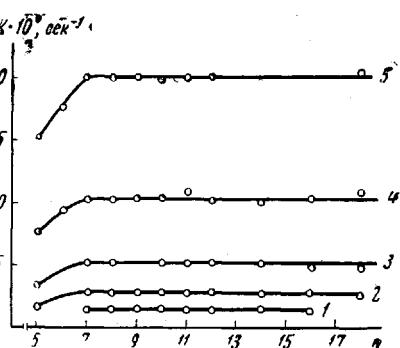


Рис. 4. Константы термического распада различных ПП в стироле:

1 — 60; 2 — 65; 3 — 70; 4 — 75; 5 — 80°;  
 $n$  — число атомов углерода в мономерном звене ПП

полимера. Это возможно лишь в том случае, когда образующиеся перекисные радикалы взаимодействуют между собой в клетке с выделением двуокиси углерода. В результате такого процесса может возникнуть сложно-эфирная связь. Наличие эфирных связей в термически обработанном полистироле было доказано спектроскопически и омылением полимера щелочью в смеси бензола и спирта.

### Выводы

1. Изучена кинетика термического распада ряда полимерных перекисей в процессе блочной полимеризации стирола и в твердом полимере. Установлено, что для всех исследованных перекисей распад идет по мономолекулярному механизму.

2. Энергии активации и константы мономолекулярного распада различных перекисей имеют близкие численные значения, за исключением полимерных перекисей глутаровой и адипиновой кислот. У последних значения констант распада ниже, что обусловлено их плохой растворимостью в стироле и вытекающей из этого стабилизацией перекисных связей.

3. Термическое разложение перекисных связей в переосажденном полистироле происходит медленнее, чем в непереосажденном.

4. В результате разложения перекиси возникают эфирные группировки и выделяется двуокись углерода; молекулярный вес полимера при этом заметно не изменяется.

Львовский государственный  
университет им. И. Франко

Поступила в редакцию  
7 VI 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Цветков, Е. С. Белецкая, Укр. химич. ж., **33**, 380, 1967.
2. Н. С. Цветков, Р. Ф. Марковская, Высокомолек. соед., **8**, 1299, 1966.
3. Н. С. Цветков, Е. С. Белецкая, Укр. химич. ж., **29**, 1072, 1963.
4. Н. С. Цветков, Е. С. Белецкая, Л. Н. Бондарчук, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 131.
5. Н. С. Цветков, М. Б. Фагараш, Высокомолек. соед., **5**, 1002, 1963.
6. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966, стр. 115.

УДК 662.231.2 + 678.01:53

## ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОЙ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Г. А. Сорокин, И. В. Тишунин, Е. Н. Фоминых*

Известно, что нитроцеллюлозу (НЦ) нельзя перевести из стеклообразного состояния в высокоэластическое простым нагреванием, так как температура этого перехода лежит выше ее температуры разложения. Переработка в изделия при температурах, исключающих заметное химическое разложение, возможна лишь при пластификации НЦ. Значительного понижения температуры стеклования ( $T_c$ ) НЦ достигают как при введении молекулярных, так и межпачечных пластификаторов [1]. Одним из пластификаторов НЦ, широко используемых на практике, является нитроглицерин (НГЦ). Однако до настоящего времени окончательно не выяснены предел термодинамической совместимости НГЦ с НЦ, тип пластификации и значения  $T_c$  системы в зависимости от содержания НГЦ. Эти обстоятельства обусловили постановку исследования, результаты которого приведены в настоящей работе.

Исследование проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА); с помощью этого метода определена зависимость  $T_c$  НЦ от количества НГЦ, по характеру которой судили как о типе пластификации [1], так и о пределе совместимости указанной системы [2].