

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1970

Том (A) ХІІ

№ 1

УДК 66.095.26:678.746

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ИНИЦИИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ
НЕКОТОРЫХ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПЕРЕКИСЕЙ
ПРИ БЛОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

*B. A. Пучин, M. B. Похмурская, T. I. Юрченко,
A. B. Крутъ*

Ненасыщенные полимеризующиеся перекиси стали известны недавно [1, 2] и как инициаторы радикальной полимеризации не изучены.

Целью настоящей работы является выяснение особенностей инициирующего действия некоторых ненасыщенных перекисных эфиров при блочной полимеризации стирола в сравнении с их насыщенными аналогами.

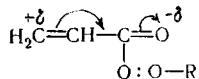
Исследованию подвергали следующие перекисные соединения: трет.-бутилперакрилат (I), который содержал 11,1% активного кислорода [O] (вычислено 11,1%); трет.-бутилперпропионат (II), [O] 11,0% (вычислено 10,95%); трет.-бутилперметакрилат (III), [O] 9,9% (вычислено 10,1%); трет.-бутилперизобутират (IV), [O] 9,65% (вычислено 9,99%); трет.-бутилперкротонат (V), [O] 9,79% (вычислено 10,1%) и диметилвинилэтинилметилгидроперекись (VI), [O] 12,60% (вычислено 12,69%).

Инициирующую активность ненасыщенных перэфиров и их моделирующих насыщенных аналогов оценивали по скорости полимеризации стирола в дилатометрах при начальных концентрациях инициаторов 0,00565; 0,0281 и 0,0565 моль/л и различных температурах.

Молекулярный вес полистирола определяли вискозиметрически [3], а активный кислород в исходных инициаторах контролировали иодометрически [4].

Результаты и их обсуждение

Ненасыщенные перекисные эфиры, а также алкеналкинная гидроперекись представляют собой новый тип перекисных инициаторов. Своебразной особенностью этих соединений является то, что они содержат в молекуле перекисную и двойную связи и способны проявлять функции инициаторов и перекисных мономеров. Причем реакционная способность ненасыщенных перэфиров в значительной степени определяется полярными стерическими и другими факторами. Так, у перакрилатов двой-

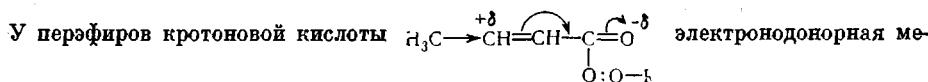


ная углерод-углеродная связь поляризована вследствие ее сопряжения с электроотрицательной карбонильной и перекисной группами и, как показано нами в [5], алкилперакрилаты легко подвергаются самонициированной полимеризации, а их термический распад в жидкой фазе протекает с повышенной долей индуцированного разложения [6].

В молекулах алкилперметакрилатов $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-\text{O}-\text{R}$ поляризующее влияние карбонильной и перекисной групп в значительной степени уравновешивается влиянием электронодонорной метильной группы, которая способна повысить электронную плот-

ность в области двойной связи и к тому же она вызывает некоторые пространственные затруднения. При замене α -водородного атома винильной группы на электроотрицательные заместители (Cl, Br) поляризация кратной связи усиливается, и такие α -галоидопроизводные ненасыщенные перэфиры легко полимеризуются даже при 0°.

Таким образом, своеобразный характер в поведении перакрилатных эфиров состоит в том, что у них сопряженная система связей охватывает всю молекулу и они склонны к самоинициирующей полимеризации.



тильная группа содержится у β -углеродного атома, она усиливает электронную плотность винильной группы и тем самым понижает реакционную способность двойной связи. Кроме того, метильная группа создает также стерические затруднения и поэтому алкилперкротонаты не полимеризуются в конденсированной фазе подобно неперекисным эфиркам кротоновой кислоты [7].

В связи с отмеченными особенностями ненасыщенных перэфиров интересно было выяснить взаимозависимость между скоростью полимеризации и средним молекулярным весом полимеров.

Результаты опытов приведены на рис. 1, из которого видно, что глубина полимеризации изменяется линейно со временем (при конверсии 20—23%), что позволило рассчитать скорости полимеризации стирола для испытанных концентраций перекисей. Кроме того, из данных рис. 1 и таблицы следует, что ненасыщенные перекисные эфиры (пермонаомеры) по инициирующему действию отличаются от их насыщенных аналогов. Так, например, конверсия в присутствии трет.бутилперакрилата (кривая I) за 2 часа достигает 19,3%, в то время как с трет.бутилперпропионатом (кривая II) в тех же условиях она составляет 11,0%.

У трет.бутилперметакрилата и трет.бутилперизобутилата, как видно, наблюдается обратная зависимость. Причем по скорости мономолекулярного распада, определенной в бензоле и α -метилстироле, первые два инициатора не различаются [6], а вторые — существенно отличаются.

Такой характер зависимости скорости полимеризации можно объяснить тем, что перакрилаты третичного бутила способны сами не только

Средние значения констант полимеризации (k_{Π}), молекулярных весов (M_v) полимеров и энергии активации реакции инициирования (E), при различных температурах и концентрациях перекисей

Инициаторы	T, °C	k_{Π} , час ⁻¹			$M_v \cdot 10^3$			E , ккал/моль	
		Концентрация инициатора, моль/л							
		0,00565	0,0281	0,0565	0,00565	0,0281	0,0565		
I	70	1,959	3,124	2,990	759,6	220	108	15,0	
	80	5,522	4,297	4,092	575	203	118		
	90	8,284	8,275	8,218	571	165	120		
II	70	1,719	1,298	1,183	632	545	390	23,2	
	80	3,110	2,845	2,570	535	311	280		
	90	7,911	6,589	6,499	459	211	187		
III	70	2,112	5,134	4,440	277	94	31	14,5	
	80	3,753	6,446	5,809	255,5	65	36		
	90	7,042	10,152	10,946	165,6	56	40		
IV	70	4,530	4,757	3,938	360	179,5	125,6	19,8	
	80	11,533	11,715	10,837	271	139,7	88		
	90	22,802	25,281	25,323	198,5	75,5	48		
V	70	2,495	1,173	1,889	420	192,6	90	18,2	
	80	4,215	3,557	3,641	371	158	95		
	90	8,259	7,639	7,274	330,5	138,5	99		

инициировать полимеризацию, но и вступать в реакцию сополимеризации со стиролом, образуя перекиси с активными группами в полимерных цепях [8]. Образовавшиеся полимерные инициаторы в свою очередь генерируют свободные радикалы, и их термическая устойчивость зависит от структурных особенностей полимерных цепей [6].

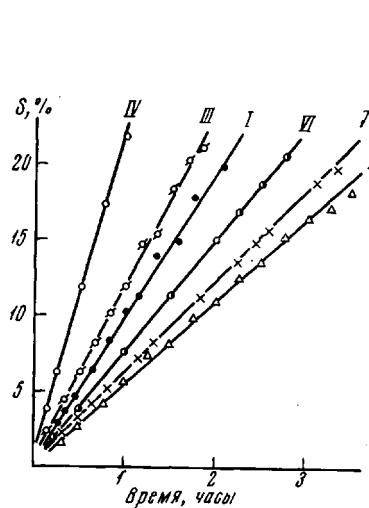


Рис. 1

Рис. 1. Скорость полимеризации стирола при 80° в присутствии перекисных инициаторов I–VI. Концентрация инициаторов 0,0281 моль/л. S — конверсия

Рис. 2. Зависимость $\lg k_p$ от $1/T$ при полимеризации стирола в присутствии перекисей I–IV и VI

Обращает на себя внимание и тот факт, что трет.бутилперметакрилат и трет.бутилперкротонат в структурном отношении отличаются между собой только положением метильной группы в кислотной составляющей перэфира, а по скорости гомолитического распада они весьма близки. Однако, как показывают данные (рис. 1), по скорости полимеризации они существенно отличаются. Эти различия связаны с тем, что первый ненасыщенный перэфир при полимеризации образует малоустойчивые перекисно-стирольные сополимеры [6], а второй, очевидно, — более устойчивые.

Наконец, из рис. 1 следует, что алкеналкинная гидроперекись по своему инициирующему действию занимает промежуточное положение между перакрилатом и перкротонатом третичного бутила.

Таким образом, своеобразной особенностью ненасыщенных полимеризующихся перекисных инициаторов является то, что они способны проявлять функцию мономеров и инициаторов и их действие при блочной полимеризации определяется термической устойчивостью какmono-, так и полифункциональных перекисей.

На рис. 2 представлена графическая зависимость $\lg k_p$ от обратной величины абсолютной температуры; как видно, эта зависимость удовлетворительно подчиняется уравнению Аррениуса. Рассчитанные из температурной зависимости кажущиеся энергии активации реакции инициирования приведены в таблице, из которой видно, что ненасыщенным перекисям соответствуют более низкие значения энергии активации; это, очевидно, связано с протеканием реакции инициирования при участии мономерных и полимерных инициаторов.

Влияние исследуемых ненасыщенных и насыщенных перекисных инициаторов на величину молекулярного веса полистирола легко проследить по данным таблицы, где представлены значения молекулярных весов полимеров, очищенных осаждением из растворов в бензole метанолом и высушенных в вакууме до постоянного веса.

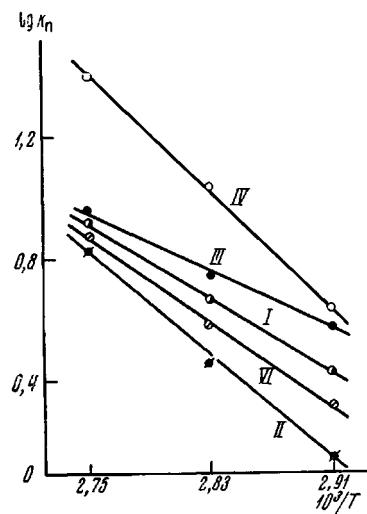


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $\lg k_p$ от $1/T$ при полимеризации стирола в присутствии перекисей I–IV и VI

Рис. 2. Зависимость $\lg k_p$ от $1/T$ при полимеризации стирола в присутствии перекисей I–IV и VI

На рис. 2 представлена графическая зависимость $\lg k_p$ от обратной величины абсолютной температуры; как видно, эта зависимость удовлетворительно подчиняется уравнению Аррениуса. Рассчитанные из температурной зависимости кажущиеся энергии активации реакции инициирования приведены в таблице, из которой видно, что ненасыщенным перекисям соответствуют более низкие значения энергии активации; это, очевидно, связано с протеканием реакции инициирования при участии мономерных и полимерных инициаторов.

Влияние исследуемых ненасыщенных и насыщенных перекисных инициаторов на величину молекулярного веса полистирола легко проследить по данным таблицы, где представлены значения молекулярных весов полимеров, очищенных осаждением из растворов в бензole метанолом и высушенных в вакууме до постоянного веса.

Характеристическую вязкость растворов в бензоле определяли в вискозиметре типа Уббелоде при 25°. Результаты измерения показали, что средние молекулярные веса полистирола находятся в обратной зависимости от концентрации перекисных инициаторов; эту закономерность можно объяснить усилением реакции обрыва растущих полимерных цепей. Кроме того, интересно отметить существенные различия в характере изменения величин молекулярных весов полистирола в присутствии ненасыщенных и насыщенных инициаторов. Как видно из полученных данных, при концентрациях перекисей 0,00565 и 0,0281 моль/л для обоих типов перекисей с повышением температуры молекулярные веса полимеров уменьшаются; при содержании ненасыщенных перекисей в смеси 0,0565 моль/л наблюдается симбатность между ростом молекулярного веса полистирола и температурой полимеризации. Такой характер изменения молекулярных весов связан с участием ненасыщенных перекисей (пермонамеров) в сополимеризации; дальнейшее инициирование полимеризации осуществляется со стороны макромолекулы вследствие распада боковых перекисных связей, что приводит к образованию разветвленного полистирола. Таким образом, ненасыщенные полимеризующиеся перекиси способны вызывать полимеризацию винильных мономеров при сравнительно низких температурах и образовывать разветвленные полимеры.

Выводы

1. Исследована инициирующая активность при блочной полимеризации стирола следующих перекисей: перакрилата, перметакрилата, перкротоната третичного бутила в сравнении с их насыщенными аналогами, а также алкеналкинной гидроперекисью.
2. Установлено, что своеобразной особенностью ненасыщенных перекисей является то, что они проявляют свойства инициаторов и перекисных мономеров.
3. Показано, что при повышенных концентрациях ненасыщенных перекисных инициаторов в смеси наблюдается симбатность между увеличением молекулярного веса полистирола и температурой полимеризации.

Львовский политехнический
институт

Поступила в редакцию
28 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Юрженко, М. Р. Виленская, В. А. Оседкая, Докл. АН СССР, 163, 1181, 1965.
2. Т. И. Юрженко, М. Р. Виленская, Э. И. Хоторской, Ж. орган. химии, 2, 1161, 1966.
3. А. И. Шатенштейн, Ю. В. Вырский, Н. А. Правикова и др., Определение молекулярных весов полимеров, изд-во «Химия», 1964.
4. L. S. Silberg, D. Swern, Analyt. Chem., 30, 285, 1958.
5. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, С. А. Воронов, М. С. Британ, Высокомолек. соед., Б9, 831, 1967.
6. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, О. Е. Бойсан, Л. М. Апарович, Укр. химич. ж., 33, 478, 1967.
7. П. Вадулик, Химия мономеров, Изд-во иностр. лит., 1960, т. 1.
8. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, С. А. Воронов, М. С. Британ, Высокомолек. соед., Б10, 530, 1968.

INITIATING ACTION OF SOME UNSATURATED PEROXIDES IN STYRENE POLYMERIZATION IN MASS

V. A. Puchin, M. V. Pokhmurskaya, T. I. Yurzhenko, A. V. Krut'

Summary

Initiating activity of peroxides (peracrylate, permethacrylate, percrotonate of tertiary butyl in styrene polymerization in mass has been studied in comparison to the saturated analogs and to alkenalkin hydroperoxide. The unsaturated peroxides behave as initiators and as peroxide monomers. At higher concentrations of the peroxide monomers in the mixture the molecular weight of polystyrene is changed in parallel with the reaction temperature.