

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1970

Том (A) XII

№ 11

УДК 678-13:541.64

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЬНЫХ
МОНОМЕРОВ, ИНИЦИИРУЕМОГО РАЗЛИЧНЫМИ ПЕРЕКИСНЫМИ
СОЕДИНЕНИЯМИ

Ю. С. Зайцев, В. Д. Енальев, А. И. Юрченко

Несмотря на большое число работ по изучению процесса сополимеризации, систематические данные о поведении инициатора в смеси мономеров с различной полярностью, а также закономерности изменения молекулярного веса и молекулярно-весового распределения (МВР) получаемых сополимеров практически отсутствуют. Между тем наличие таких экспериментальных данных позволит вывести определенные закономерности процесса сополимеризации в целом, что в свою очередь даст возможность теоретически обосновать условия синтеза для получения сополимеров с необходимыми свойствами.

Настоящее сообщение посвящено исследованию кинетики сополимеризации стирола с акрилонитрилом и стирола с метилметакрилатом в присутствииmono- и дицерекисей, влияния полярности мономеров на распад инициирующих систем и определению закономерностей изменения молекулярного веса и МВР в зависимости от условий синтеза.

Методика эксперимента

Стирол, акрилонитрил и метилметакрилат очищали известными способами [1] и использовали свежеперегнанными с содержанием основного вещества 99,8; 99,5 и 99,9 вес.% соответственно. Ди-(трет.алкилперокси)алканы, полученные конденсацией соответствующих гидроперекисей с алифатическими альдегидами и кетонами [2, 3], содержали 95—97% основного вещества. Их промывали 50%-ным этиловым спиртом, затем дистиллированной водой и сушили безводным сульфатом магния. После перегонки в вакууме содержание основного вещества было не ниже 99,5—100%.

Характеристика перекисных соединений приведена в таблице.

Сополимеризацию изучали дилатометрическим методом в атмосфере азота при $65-75 \pm 0,05^\circ$ до конверсии $\sim 10\%$. Растворенный в смеси мономеров кислород воздуха удаляли последовательным замораживанием и размораживанием раствора перекиси в мономерах в вакууме и промыванием системы очищенным азотом. Для полного удаления воздуха операцию «замораживание — размораживание» повторяли 4—5 раз.

Глубину сополимеризации ($S, \%$) рассчитывали по формуле

$$S = \frac{\Delta V \cdot 100}{V \cdot K},$$

где ΔV — изменение объема реакционной массы, мин.; V — первоначальный объем реакционной массы, мл; K — величина изменения объема полимеризационной системы при изменении глубины на 1%, зависящая от температуры. Для азеотропных составов смесей стирола с акрилонитрилом и стирола с метилметакрилатом K равно 0,2233; 0,2290 (65°) и 0,2117; 0,2157 (75°) соответственно. Величину K рассчитывали из литературных данных [4] и проверяли экспериментально. По тангенсу угла наклона кривых «глубина превращения — время» вычисляли скорость сополимеризации. Характеристическую вязкость нефракционированных сополимеров стирола с акрилонитрилом определяли вискозиметрически при $25 \pm 0,05^\circ$ (растворитель диметилформамид), фракционированных — при $30 \pm 0,05^\circ$ (растворитель метилэтилкетон) [5]; со-

Характеристика перекисей

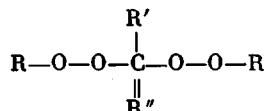
Перекись	Обозначение	Найдено, %				n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание активного кислорода, %			
		С		Н				найдено	вычислено		
		найдено	вычислено	найдено	вычислено						
Лаурила	ПЛ	72,16	72,25	11,74	11,69	—	—	3,98	4,01		
Бензоила	ПБ	69,35	69,42	4,15	4,13	—	—	6,59	6,61		
Стеароила	ПС	76,30	76,36	12,35	12,37	—	—	2,79	2,82		
Паратолуила	ППТ	71,05	71,11	5,08	5,18	—	—	5,89	5,92		
Ди-(трет.амилперокси)метан	ДТАПОМ	60,30	59,97	10,63	10,98	1,4250	0,9240	13,90	14,52		
2,2-ди-(трет. амилперокси)пропан	2,2-ДТАПОПр	62,55	62,86	11,28	11,37	1,4220	0,9151	13,20	12,88		
2,2-ди-(трет. амилперокси)бутан	2,2-ДТАПОБ	63,84	64,08	11,30	11,52	1,4254	0,8999	13,10	12,90		
3,3-ди-(трет. амилперокси)пентан	3,3-ДТАПОП	64,86	65,18	11,41	11,66	1,4318	0,9108	12,0	11,57		
2,2-ди-(трет. бутилперокси)пропан	2,2-ДТБПОПр	59,60	59,90	11,10	11,00	1,4098	—	14,00	14,54		
2,2-ди-(трет. бутилперокси)бутан	2,2-ДТБПОБ	61,10	61,50	11,30	11,20	1,4140	—	13,64	14,67		
1,1-ди-(трет. бутилперокси)гексан	1,1-ДТБПОЦГ	64,48	64,62	10,79	10,77	1,4420	0,9450	12,08	12,30		
1,1-ди-(трет. гексилперокси)циклогексан	1,1-ДТГПОЦГ	68,21	68,31	11,39	11,47	1,4502	0,9301	10,01	10,11		

полимера стирола с метилметакрилатом при $30 \pm 0,05^\circ$ (растворитель метилэтилкетон) [6]. Фракционирование образцов сополимеров стирола с акрилонитрилом проводили методом дробного осаждения, используя в качестве растворителя хлороформ, осадителя — метанол [5]. Обработку результатов фракционирования проводили по методике [7]. Влияние полярности мономеров на распад перекиси исследовали методом ИК-спектроскопии [8].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 приведены кинетические кривые скорости сополимеризации в зависимости от природы и концентрации применяемых инициаторов для одинакового азеотропного состава мономерных смесей. Характерно, что в присутствииmono- и диперекисей скорость сополимеризации прямо пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора. Сравнение данных рис. 1, а и в показывает, что в присутствии алифатических диацильных перекисей скорость процесса значительно больше, чем под действием ароматических. Это можно объяснить различной термической устойчивостью, зависящей от природы указанных гомолитических рядов диацильных перекисей. Введение метильной группы в ядро перекиси бензоила (перекись *n*-толуила) приводит к увеличению скорости примерно в 1,2 раза (рис. 1, а, кривые 3 и 4). По-видимому, это связано с уменьшением термической устойчивости перекиси, вызванной увеличением электронной плотности бензольных колец, при введении групп, имеющих нуклеофильный характер [9].

Увеличение температуры реакции на 10° приводит к повышению скорости примерно в 2,4 раза (рис. 1, а, кривые 1 и 5, 2 и 6). Средняя скорость сополимеризации в присутствии диперекисных соединений типа



(R — трет. C_4H_9 , трет. C_5H_{11} , или трет. C_6H_{15} ; R' изменяется от H до C_2H_5 ; R'' — от H до C_2H_5 или C_6H_{10}) в значительной степени зависит от стро-

ния и длины неперекисной части молекулы и трет. алкилокси-радикала (рис. 1, а, б).

По реакционной способности ди-(трет.алкилперокси)алканы бутила и амила различаются в среднем в 1,7 раза (рис. 1, а и б). По ряду ди-(трет.амилперокси)метан — 3,3-ди-(трет.амилперокси)пентан наблюдается увеличение скорости сополимеризации в 1,1—1,3 раза. Для ди-(трет.бутилперокси)алканов введение CH_2 -групп в неперекисную часть

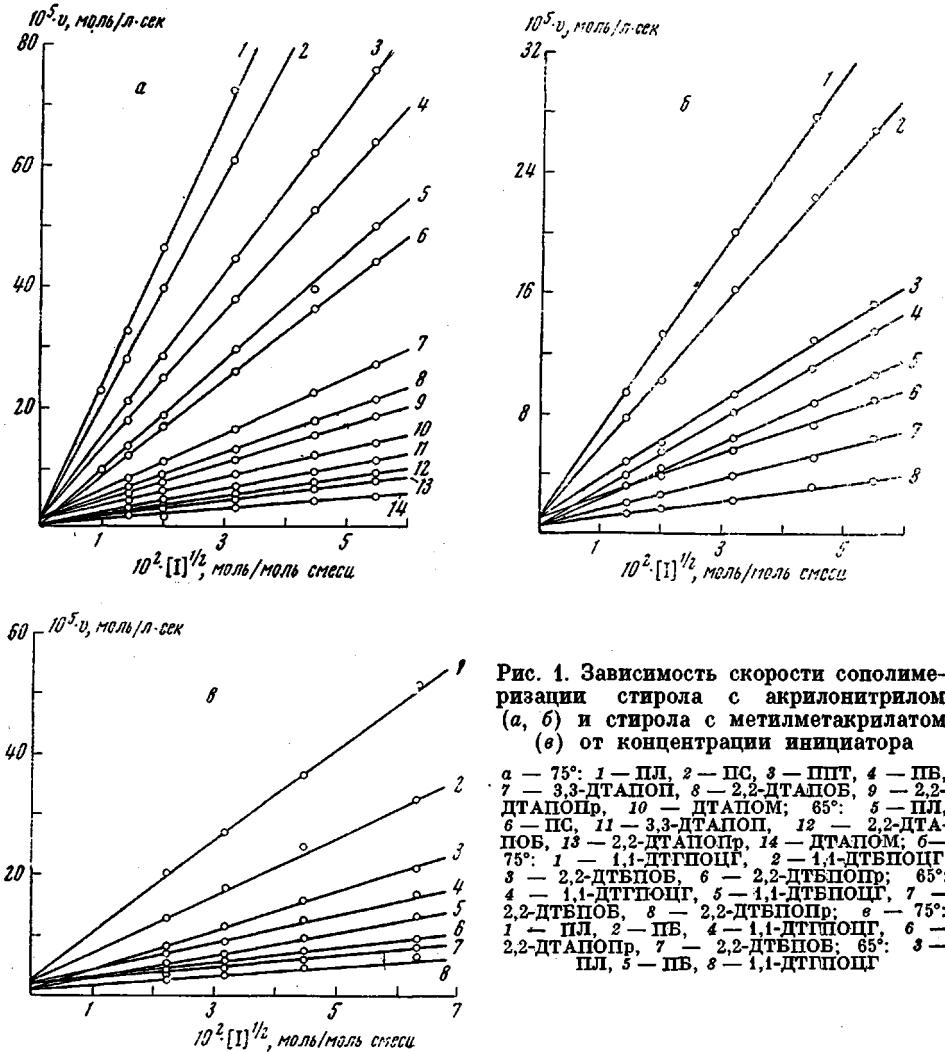


Рис. 1. Зависимость скорости сополимеризации стирола с акрилонитрилом (а, б) и стирола с метилметакрилатом (в) от концентрации инициатора
 а — 75°: 1 — ПЛ, 2 — ПС, 3 — ППТ, 4 — ПБ,
 7 — 3,3-ДТАПОЙ, 8 — 2,2-ДТАПОБ; 9 — 2,2-
 ДТАПОПР, 10 — ДТАПОМ; 65°: 5 — ПЛ,
 6 — ПС, 11 — 3,3-ДТАПОЙ, 12 — 2,2-ДТА-
 ПОБ, 13 — 2,2-ДТАПОПР, 14 — ДТАПОМ; б —
 75°: 1 — 1,1-ДТГПОЦГ, 2 — 1,1-ДТБПОЦГ,
 3 — 2,2-ДТБПОБ, 6 — 2,2-ДТБПОПР; 65°:
 4 — 1,1-ДТГПОЦГ, 5 — 1,1-ДТБПОЦГ, 7 —
 2,2-ДТБПОБ, 8 — 2,2-ДТБПОПР; в — 75°:
 1 — ПЛ, 2 — ПВ, 4 — 1,1-ДТГПОЦГ, 6 —
 2,2-ДТАПОПР, 7 — 2,2-ДТБПОБ; 65°: 3 —
 ПЛ, 5 — ПВ, 8 — 1,1-ДТГПОЦГ

приводит к увеличению скорости сополимеризации примерно в 1,6 раза. Это хорошо видно на примере 2,2-ди-(трет.бутилперокси)пропана и 2,2-ди-(трет.бутилперокси)бутана. Сравнение скоростей сополимеризации в присутствии 1,1-ди-(трет.бутилперокси)циклогексана и 1,1-ди-(трет.гексилперокси)циклогексана показывает, что скорость процесса увеличивается примерно в 1,3 раза при замене трет.бутоксирадикала гексильным.

Аналогичные зависимости были получены при сополимеризации стирола с метилметакрилатом в присутствии моно- и диперекисных соединений (рис. 1, в).

Зависимость логарифма скорости сополимеризации от логарифма концентрации инициатора при малых степенях превращения выражается прямыми с одинаковым углом наклона (рис. 2), и величина показателя степени при концентрации инициатора в кинетическом уравнении ско-

рости сополимеризации в пределах ошибки эксперимента равна 0,5. Повидимому, косвенно это свидетельствует о том, что первичные радикалы практически не участвуют в реакциях обрыва цепи.

Из полученных экспериментальных данных видно, что наибольшей инициирующей активностью обладает 1,1-ди-(трет.гексилперокси)циклогексан. Скорость сополимеризации в значительной степени зависит от длины и строения радикалов $R' + R''$ и R .

По влиянию на процесс сополимеризации эти радикалы можно расположить в следующем порядке:

$R' + R''$: метан < пропан < бутан < пентан < циклогексан;
 R : бутил < амил < гексил.

Такое изменение скорости сополимеризации в зависимости от природы диперекисей может быть объяснено на основе электронно-донорной силы

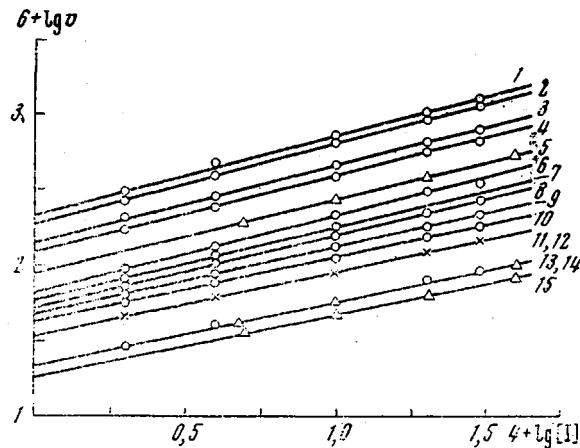


Рис. 2. Зависимость логарифма скорости сополимеризации стирола с акрилонитрилом (1–13) и стирола с метилметакрилатом (5, 14, 15) от логарифма концентрации инициатора; 75°

1, 5 – ПЛ, 2 – ПС, 3 – ППТ, 4 – ПБ, 6 – 1,1-ДТГНОПГ,
7 – 3,3-ДТАПОПр, 8 – 1,1-ДТВНОПГ, 9 – 2,2-ДТАЛОБ,
10–14 – 2,2-ДТАПОПр, 11–15 – 2,2-ДТВНОПБ, 12 – 1,1-
ДТАЛОМ, 13 – 2,2-ДТВНОПр

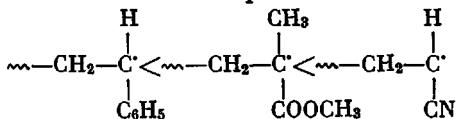
замещающих групп R' , R'' и R . По возрастанию положительного индуктивного эффекта ($+I$) заместители R' и R'' располагаются в следующий ряд [10]: $\text{H} < \text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Именно в такой последовательности возрастает скорость сополимеризации, инициируемой ди-(трет.алкилперокси)алканами, перекисные группы которых «отделяются» друг от друга заместителями R' и R'' . Повидимому, в такой же последовательности должна уменьшаться термическая устойчивость указанных диперекисей в смесях мономеров различной полярности. Сравнение скоростей полимеризации стирола, метилметакрилата и смесей стирола с акрилонитрилом или метилметакрилатом показывает, что изученные перекисные соединения являются эффективными инициаторами сополимеризации указанных мономеров. По скорости полимеризации под действием органических перекисей мономеры и их смеси можно расположить в ряд: метилметакрилат < стирол + акрилонитрил < стирол + метилметакрилат < стирол.

Скорость сополимеризации стирола с акрилонитрилом примерно в 2 раза больше, чем скорость сополимеризации стирола с метилметакрилатом, и в 2,4 раза больше, чем скорость полимеризации стирола. Это наглядно видно из рис. 3, на котором приведены кинетические кривые поли-

меризации вышеуказанных мономеров и их смесей под действием перекиси бензоила и 1,1-ди-(трет.гексилперокси)циклогексана.

Наблюдаемое изменение скорости процесса может быть объяснено различной реакционной способностью радикалов, образующихся из соответствующих мономеров, и влиянием природы мономера на термическое разложение перекисных соединений. Действительно, в мономерах типа $\text{CH}_2=\text{CHX}$ ($X = -\text{C}(\text{O})-\text{OC}_6\text{H}_5$, $-\text{C}=\text{N}$ и C_6H_5) образующиеся макрорадикалы по реакционной способности располагаются в следующий ряд:



Именно в такой последовательности возрастает скорость полимеризации (сополимеризации) указанных мономеров.

Так, при сополимеризации стирола с метилметакрилатом реакционная способность метилметакрилатного радикала значительно выше стироль-

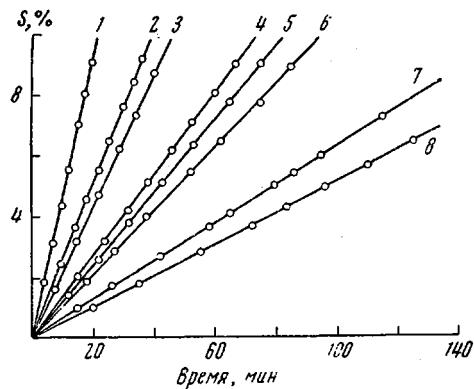


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость S от времени для мономеров и их смесей

ПВ: 1 — метилметакрилат, 2 — стирол с акрилонитрилом, 5 — стирол с метилметакрилатом, 6 — стирол; 1,1-ДГПОЦГ: 3 — метилметакрилат, 4 — стирол с акрилонитрилом, 7 — стирол с метилметакрилатом, 8 — стирол

Рис. 4. Кривые разложения 2,2-ди-(трет.бутилперокси)бутана (концентрация перекиси 0,03 моль/л) при комнатной температуре в стироле (1), метилметакрилате (2) и акрилонитриле (3)

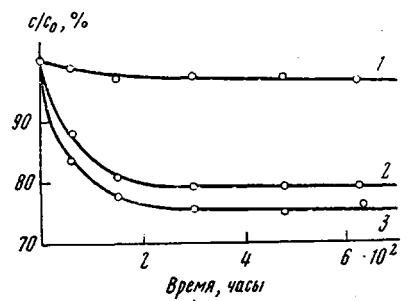
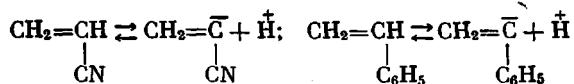


Рис. 4

ного, причем скорость его взаимодействия с молекулой метилметакрилата примерно в 8 раз, а с молекулой стирола — в 33 раза больше, чем стирольного радикала [11].

Кроме реакционной способности радикалов большое влияние на скорость процесса с точки зрения распада инициатора оказывает полярность мономеров. Между полярностью растворителя (смесь мономеров) и распадом органической перекиси существует, по-видимому, прямо пропорциональная зависимость: чем больше дипольный момент растворителя, тем выше скорость распада.

Взаимодействие перекиси со средой в изучаемом случае схематически можно представить следующим образом. Мономеры в полярных средах находятся в равновесии с их протонизированной формой, например



При взаимодействии перекисных инициаторов с протонизированными молекулами мономера происходит передача электрона перекиси, в резуль-

тате чего перекись разлагается на радикал и ион. Ион перекиси, взаимодействуя с протоном мономера, образует кислоту или спирт, а свободные радикалы инициируют процесс сополимеризации.

Таким образом, кроме термического разложения перекисных соединений при сополимеризации полярных винильных мономеров протекает также распад инициатора под действием поляризованной ионной струк-

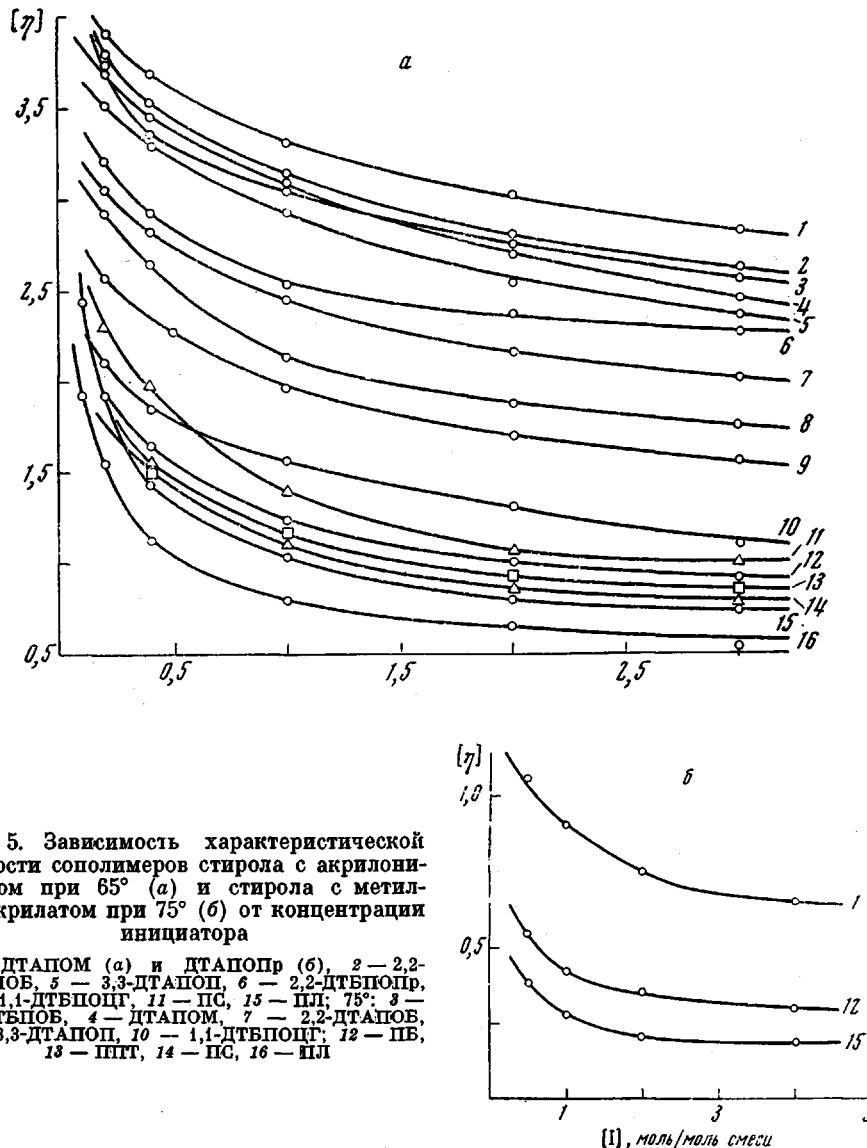


Рис. 5. Зависимость характеристической вязкости сополимеров стирола с акрилонитрилом при 65° (а) и стирола с метилметакрилатом при 75° (б) от концентрации инициатора

1 — ДТАПОМ (а) и ДТАПОПр (б), 2 — 2,2-ДТАПОВ, 5 — 3,3-ДТАПОП, 6 — 2,2-ДТБПОПр, 9 — 1,1-ДТБЦОПГ, 11 — ПС, 15 — ПЛ; 75°: 3 — 2,2-ДТБПОВ, 4 — ДТАПОМ, 7 — 2,2-ДТАПОБ, 8 — 3,3-ДТАПОП, 10 — 1,1-ДТБЦОПГ, 12 — ПВ, 13 — ППТ, 14 — ПС, 16 — ПЛ

туры переходного состояния мономеров (рис. 4). Этим, по-видимому, объясняется большая реакционная способность изучаемых перекисных соединений (особенно диперекисей) при температурах сополимеризации 65 и 75° , которые ниже температуры распада диперекисей [12].

Высказанные предположения хорошо согласуются с литературными данными по кинетике распада перекисей лаурила и бензоила в полярных растворителях [13, 14].

Таким образом, в полярных растворителях (смесь мономеров) имеет место индуцированный распад перекисных инициаторов. Как показали

спектрофотометрические исследования (рис. 5), индуцированный распад при комнатной температуре составляет 6—25 %.

На рис. 5 приведены экспериментальные данные зависимости характеристической вязкости полученных сополимеров от концентрации и природы органических перекисей. Как и следовало ожидать, характеристическая вязкость сополимеров уменьшается с увеличением концентрации перекисей и повышением температуры реакции. Сравнивая данные по скорости сополимеризации (рис. 1) и молекулярных весов образующихся сополимеров (рис. 5), наблюдаем обратную зависимость между этими величинами. Причем более резкое понижение характеристической вязкости с увеличением концентрации инициатора наблюдается в присутствии моноперекисей, в присутствии диперекисей с увеличением концентрации инициатора молекулярный вес изменяется более плавно (рис. 5, а).

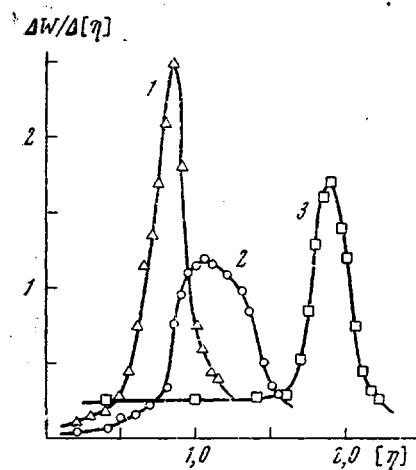


Рис. 6. Кривые МВР сополимера стирола с акрилонитрилом, полученного при 75° под действием перекиси лаурила (1), перекиси бензоила (2), 1,1-ДГПОЦГ (3); концентрация перекисей 0,001 моль/моль смеси

наблюдается уширение МВР примерно в два раза. Сополимеры, полученные под действием диперекисей, занимают промежуточное положение между алифатическими и ароматическими диацильными перекисями.

Таким образом, изучение скорости сополимеризации, молекулярного веса и МВР сополимеров показывает, что наиболее удобными инициаторами являются диперекиси.

Выводы

1. Изучена кинетика сополимеризации стирола с акрилонитрилом и метилметакрилатом под действием моно- и диперекисей.

2. Установлено, что исследуемые перекисные соединения являются эффективными инициаторами сополимеризации винильных мономеров. Найдены зависимости скорости сополимеризации от природы и концентрации инициатора.

3. Обнаружено, что реакционная способность перекисных инициаторов увеличивается вследствие влияния полярного мономера. Кроме термического разложения перекиси в условиях сополимеризации протекает также распад инициатора под действием поляризованной ионной структуры переходного состояния мономеров.

4. Показано значительное влияние природы инициатора и условий сополимеризации на изменение молекулярного веса молекулярно-весового распределения синтезированных сополимеров.

Литература

1. Мономеры, Изд-во иностр. лит., 1951, стр. 14, 135, 158.
2. L. P. Lenas, Industr. and Engng Chem., 3, 269, 1954.
3. Ф. Назарова, А. Е. Батог, В. Д. Енальев, М. К. Романцевич, Ж. общ. химии, 34, 2430, 1964.
4. J. N. Nischimura, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1158, 1964.
5. Y. Shimura, J. Mita, H. Kambe, J. Polymer Sci., Polymer Letters, B2, 403, 1964.
6. R. F. Оупон, Trans. Faraday Soc., 52, 80, 1956.
7. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова и др., Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, изд-во «Химия», 1964.
8. К. А. Русакова, М. Ф. Маргаритова, Высокомолек. соед., Б9, 515, 1967.
9. В. Д. Енальев, В. В. Зайцева, Ю. С. Садовский, А. Е. Батог, Т. Н. Садовская, Хімічна промисловість, 1964, № 1. 17.
10. О. А. Реутов, Теоретические основы органической химии, Изд-во МГУ, 1964, стр. 81.
11. А. Д. Абкин, Диссертация, 1951.
12. В. В. Зайцева, Диссертация, 1967.
13. W. E. Cass, J. Amer. Chem. Soc., 72, 4915, 1950.
14. J. E. Leffler, J. Amer. Chem. Soc., 72, 67, 1950.
15. И. А. Барановская, А. Д. Литманович, М. С. Протасова, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 7, 509, 1965.

COPOLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS INITIATED WITH VARIOUS PEROXYDE COMPOUNDS

Yu. S. Zaitsev, V. D. Enal'ev, A. I. Yurzhenko

Summary

Kinetics of styrene copolymerization with acrylonitrile and methylmethacrylate, initiated with mono- and diperoxydes, have been studied at $65-75 \pm 0.05^\circ\text{C}$. Effects of nature of the initiator and copolymerization conditions on molecular weight and molecular-weight distribution of the polymers have been shown. The reactivity of the peroxydes is enhanced by the polar monomers.
