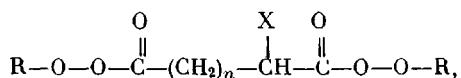


**МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ  
ПОЛИСТИРОЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ,  
ИНИЦИИРОВАННОЙ ДИПЕРЕКИСЯМИ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ**

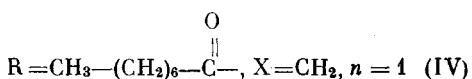
*C. С. Иванчев, А. И. Присяжнюк, Л. И. Елфимова*

Ди- и полиперекисные соединения в последнее время привлекают внимание многих исследователей как эффективные инициаторы радикальной полимеризации [1—4]. Учитывая, что разложение диперекисей в полимеризационной системе может происходить по ступенчатому механизму, приводя к образованию макромолекул с перекисными концевыми группами, использование их позволяет, по крайней мере теоретически, форсировать процесс получения полимеров с сохранением высоких молекулярных весов. Изучение распределения полимеров по молекулярным весам (МВР) позволяет сделать важные заключения о механизме элементарных реакций на различных глубинах полимеризации [5]. Поэтому, нам казалось целесообразным подробнее рассмотреть МВР полистиролов, образующихся при инициировании полимеризации диперекисными соединениями на основеmono- $\alpha$ -замещенных алифатических дикислот общего строения



где  $R = \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-$ ,  $X = \text{CH}_3$ ,  $n = 1$  (I);  $X = \text{CH}_2$ ,

$n = 1$  (II),  $X = \text{H}$ ,  $n = 1$  (III);



Кривые МВР полистиролов, полученных при инициировании полимеризации дифензоилсукицилдиперекисью — незамещенного аналога рассмотрены для сравнения. Диперекиси характеризуются различной термоустойчивостью двух перекисных групп [6]. Они успешно могут быть использованы для получения полимеров с перекисными концевыми группами и блок-сополимеров [7].

Фракционирование образцов полимеров проводилось по методике [8]. Растворителем служил метилэтилкетон, осадителем — этанол.

Прежде всего представляет интерес сопоставление кривых МВР рис. 1, a, b. Для незамещенных диперекисей III кривые МВР как на начальной, так и конечной стадии полимеризации имеют унимодальный характер и отличаются только смещением кривой в область более высоких значений  $[\eta]$ , как это ранее отмечалось для моноперекисных соединений [9].

Для mono- $\alpha$ -замещенных диперекисей (например I) полимер даже на начальной стадии полимеризации имеет бимодальную кривую МВР. Первый, более интенсивный максимум наблюдается при  $[\eta] = 0,22$ , второй, выраженный слабее — при  $[\eta] \approx 0,5$ . Наличие этих двух максимумов обусловлено тем, что диперекись I характеризуется различной термоустойчивостью двух перекисных групп [6]. Более интенсивный максимум соответствует полимеру, образующемуся при разложении лабильной перекисной связи. Другой, менее интенсивный максимум объясняется тем, что входящая в состав полимерной молекулы в виде концевой группы вторая перекисная группа частично также разлагается, приводя к образованию полимера с более высокой  $[\eta]$ . Для перекиси III, как показано в

[4], полимеры с перекисными концевыми группами практически не образуются. Поэтому кривые МВР унимодальны.

С глубиной превращения кривая МВР для диперекиси I из бимодальной превращается в тримодальную. Интенсивность первого максимума в области  $[\eta] \approx 0,22$  уменьшается, второго — при  $[\eta] \approx 0,5$  резко увеличивается, и появляется третий максимум в области  $[\eta] \approx 0,7$ . Изменение кривой МВР с глубиной превращения можно объяснить особенностями термического разложения I в условиях полимеризации. Первый максимум на кривой МВР уменьшается в связи с исчезновением более лабильной перекисной группы. Далее инициирование полимеризации происходит за счет второй перекисной группы, которая в основном уже входит в состав полимера в виде концевой группы. Статистическое распределение этих концевых групп приводит к тому, что макромолекулы могут содержать одну или две перекисные концевые группы, или совсем могут их не содержать. Поэтому сохраняется максимум при низких  $[\eta]$ , увеличивается интенсивность второго максимума при  $[\eta] \approx 0,5$ , а при  $[\eta] \approx 0,7$  появляется третий максимум, по интенсивности приблизительно равный первому.

Для полистиролов, полученных при инициировании полимеризации дикарбономо- $\alpha$ -метиленсукицинилдиперекисью (рис. 1, а) наблюдается на кривой МВР одновременное смещение всех максимумов с глубиной превращения. Это обусловлено передачей цепи на полимер первичными радикалами инициатора и разветвлением образующихся макромолекул, что характерно для алифатических диперекисей и не наблюдается для арилпроизводных [10].

Интересно также было рассмотреть, как изменяются кривые МВР, если синтез полимеров вести при различных температурах. Увеличение температуры будет уменьшать разницу между двумя перекисными группами. Это определенным образом должно сказаться на характере максимумов, их расположении. Как видно из рис. 2, с увеличением температуры полимеризации наблюдается общий сдвиг максимумов на кривой МВР в область меньших значений  $[\eta]$ .

Обращает внимание на себя тот факт, что при 100%-ной конверсии максимумы в области больших  $[\eta]$  на дифференциальной кривой МВР

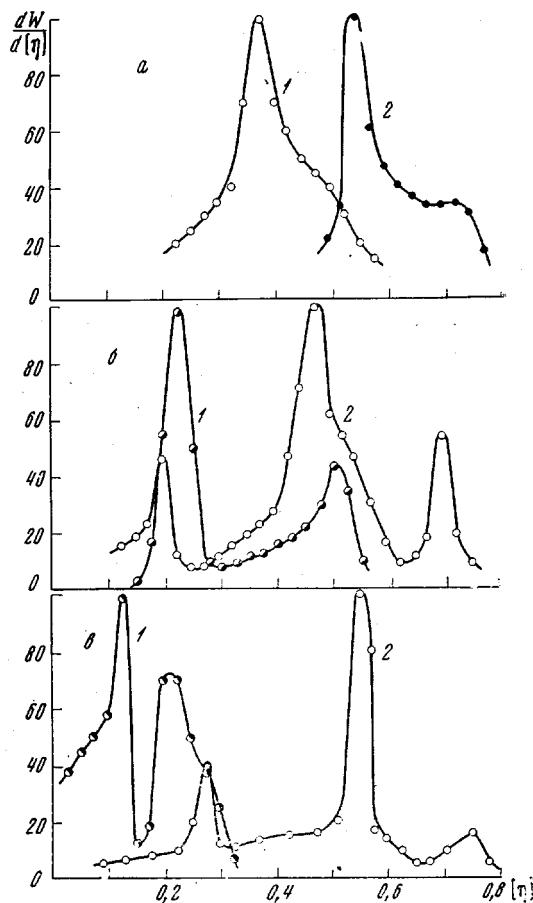


Рис. 1. Дифференциальные кривые МВР полистиролов, полученные при инициировании полимеризации дигензоилсукицинилдиперекисью (а), дигензоилмоно- $\alpha$ -метилсукицинилдиперекисью (б) и дикарбономо- $\alpha$ -метиленсукицинилдиперекисью (в). Температура полимеризации 70°, концентрация дисперсий 0,05 моль/л, глубина конверсии 10 (1) и 100% (2)

независимо от заместителя в  $\alpha$ -положении совпадают. Это может служить подтверждением того, что на глубоких стадиях процесс полимеризации инициируется при разложении более стабильных перекисных групп, вошедших в полимер.

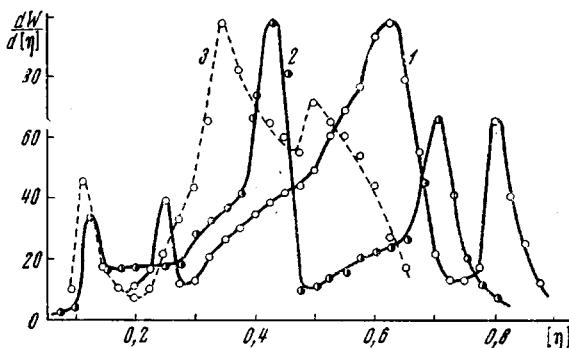


Рис. 2. Дифференциальные кривые МВР полистиролов, полученных при инициировании полимеризации дibenзоилмоно- $\alpha$ -метиленсукцинилдиперекисью. Температура полимеризации: 1 — 60, 2 — 70 и 3 — 85°; концентрация перекиси 0,05 моль/л, глубина конверсии 100%

Таким образом, полученные результаты подтверждают данные об особенностях разложения исследуемых диперекисных соединений и дают возможность утверждать, что диперекиси с различной термоустойчивостью перекисных групп могут быть эффективными инициаторами для получения полистиролов с перекисными концевыми группами и блок-сополимеров.

### Выходы

Изучение кривых молекулярно-весового распределения (МВР) полистиролов, выделенных на различных глубинах превращения, позволяет выяснить особенности кинетики инициирования полимеризации диперекисными инициаторами и подтверждает возможность их использования для получения полистиролов с перекисными концевыми группами и блок-сополимеров.

Одесский государственный университет  
им. И. И. Мечникова

Поступила в редакцию  
20 V 1969

### ЛИТЕРАТУРА

- Н. С. Цветков, Р. Ф. Марковская, Высокомолек. соед., 6, 2051, 1964.
- В. Д. Енальев, В. В. Зайцева, Ю. С. Садовский, Высокомолек. соед., 7, 275, 1965.
- С. С. Иванчев, А. И. Присяжнюк, Докл. АН СССР, 179, 858, 1968.
- С. Г. Еригова, С. С. Иванчев, Высокомолек. соед., А11, 2082, 1969.
- С. Я. Френкель, Успехи химии и технологий полимеров, Госхимиздат, 1960, стр. 160.
- А. И. Присяжнюк, С. С. Иванчев, Ж. органич. химии, 5, 1172, 1969.
- С. С. Иванчев, А. И. Юрженко, В. И. Галибей, А. И. Присяжнюк, Ю. Н. Анисимов, Авт. свид. СССР 218431, 1966; Бюлл. изобретений, 1968, № 17.
- С. D. Baker, J. P. Williams, J. Chem. Soc., 1956, 2352.
- С. С. Иванчев, Н. И. Соломко, Высокомолек. соед., 8, 322, 1966.
- Ю. Н. Анисимов, С. С. Иванчев, А. И. Юрженко, Высокомолек. соед., А9, 692, 1967.