

3. При использовании в качестве эмульгатора δ -октадециламино- β -амидопентадиеналя скорость полимеризации стирола при $pH = 5$ выше, чем при использовании бромистого 1-октадециламида никотиновой кислоты, что может быть связано с участием псевдоосновной формы этого поверхности-активного вещества в процессе инициирования.

Одесский государственный университет
им. И. И. Мечникова

Поступила в редакцию
27 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Юрченко, В. А. Вильшанский, Докл. АН СССР, 148, 1145, 1963.
2. Н. Я. Вильшанская, А. И. Юрченко, В. А. Вильшанский, Авт. свид. 156681, 1963; Бюлл. изобретений, 1963, № 16.
3. А. И. Юрченко, В. А. Вильшанский, И. Н. Кириченко, Тезисы докладов 7-ой Украинской республиканской конференции по физической химии, изд-во «Наукова думка», 1966, стр. 65.
4. А. И. Юрченко, Н. Н. Заяц, В. А. Вильшанский, Докл. АН СССР, 182, 398, 1968.
5. L. Nogler, J. Polymer Sci., 18, 438, 1955.
6. L. Nogler, E. Schwenk, Liebig's Ann. Chem., 556, 69, 1950.
7. Ф. Тюдеш, Л. Шиманди, Высокомолек. соед., 4, 1271, 1962.
8. А. И. Юрченко, В. А. Вильшанский, Н. Н. Заяц, Н. Я. Вильшанская, Е. В. Лозанова, И. Н. Кириченко, Тезисы докладов IV Всесоюзн. конф. по реакционной способности и превращениям перекисей, Изд-во АН АрмССР, 1968, стр. 121.

УДК 541.64:678.746

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА И МЕРКАПТАНОВ

B. Ф. Казанская, С. В. Смирнова

Меркаптаны получили широкое распространение в химии полимеров в качестве регуляторов молекулярного веса [1–4]. Однако лишь в одной работе предпринята попытка изучения полимеризации стирола в присутствии перекисей и меркаптана [4].

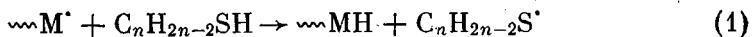
В данной работе изучали полимеризацию стирола, иницииированную перекисью бензоила с добавкой меркаптанов. Меркаптаны содержали 12 углеродных атомов в молекуле и различались положением тиольной группы.

Экспериментальная часть

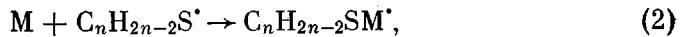
Стирол перед полимеризацией промывали раствором NaOH, сушили и перегоняли; n_D^{20} 1,5469. Перекись бензоила (ПБ) имела чистоту 99,7%.

Меркаптаны (МК), применимые в промышленности, очищали перегонкой. Нормальный додецилмеркаптан (НДМК) — фракция с т. кип. 160–163°/5–6 мм, n_D^{20} 1,4590, содержание серы 14,0%. Третичный додецилмеркаптан (ТДМК) — смесь изомеров (1,1,3,3,5,5-гексаметилгексантинол-1 — 60%); при отгонке отбирали фракцию с т. кип. 96–97°/5 мм и n_D^{20} 1,4631; содержание серы 14,2%. Определение меркаптанов проводили амперометрическим методом [5]. Полимеризацию осуществляли в дилатометрах и ампулах блочным методом при $74 \pm 0,1^\circ$. Полистирол очищали переосаждением метанолом из раствора в бензоле. Определение вязкости растворов полистирола проводили в вискозиметре с висячим уровнем. Время истечения бензола при 20° составляло 139,2 сек.

Известно, что действие МК как регуляторов цепи обусловлено высокой подвижностью водородного атома сульфогидрильной группы и осуществляется следующим образом:



Образовавшийся тиильный радикал способствует зарождению новой полимерной цепи по реакции



где М — мономер. Радикал $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{SM}^{\cdot}$ реагирует со следующей молекулой мономера; кинетическая цепь при этом не обрывается и скорость полимеризации не изменяется.

Таблица 1

**Влияние глубины конверсии на скорость полимеризации
(*v*) стирола**
([ПБ] = 0,0236, [МК] = 0,0082 моль/л)

Добавка	<i>v</i> · 10 ² моль/л·мин при конверсии, %			
	10	20	30	40
Без МК	1,43	1,43	1,43	1,43
НДМК	1,43	1,43	1,32	1,18
ТДМК	1,43	1,43	1,42	1,29

Таблица 2

**Определение характеристической вязкости полистирола,
синтезированного с добавкой меркаптанов**

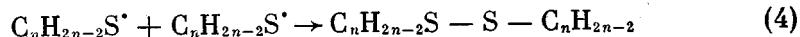
МК	Мольное соотношение ПБ : МК	Продолжи- тельность, часы	Конверсия, %	$10[\eta]$, дл/г
ТДМК	1 : 0,33	2,0	22,0	0,35
	1 : 0,33	4,0	39,0	0,49
	1 : 1,0	2,25	16,5	0,215
	1 : 2,0	2,5	14,7	0,145
НДМК	1 : 0,33	2,0	20	0,293
		3,0	28	0,41
		4,0	36	0,62
	1 : 1,0	3,0	10,1	0,25
		5,5	22,0	0,47
	1 : 1,5	3,0	7,8	0,117
		7,0	15,2	0,43
	1 : 2,0	3,0	5,36	0,0053
Без МК		9,0	13,5	0,173
	—	1,7	19,5	0,49
		3,0	30,0	0,52
Термическая по- лимеризация		10,0	9,5	0,27

В табл. 1 представлены результаты определения скорости полимеризации стирола, рассчитанной на начальной стадии процесса.

Введение меркаптана в количестве 0,0082 моль/л (в мольном соотношении перекись : меркаптан = 1 : 0,34) не оказывается на скорости полимеризации до 20 %-ного превращения мономера, а далее наблюдается ее понижение, причем НДМК влияет на скорость процесса в большей степени, чем ТДМК.

На рисунке показано влияние начальной концентрации меркаптана на превращение стирола в полимер при постоянной концентрации перекиси.

Наблюдаемое понижение общей скорости полимеризации с добавкой МК, вероятно, вызвано протеканием реакций обрыва цепи типа



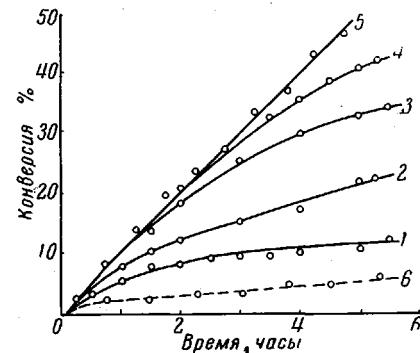
В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что увеличение начальной концентрации МК в системе способствует уменьшению скорости полимеризации. Из табл. 1 и рисунка видно, что воздействие МК определяется также их строением.

Добавка ТДМК в количестве вдвое большем, чем перекиси (рисунок, кривая 3), вызывает замедление скорости полимеризации при конверсии более 20%; с НДМК в аналогичных условиях замедление полимеризации становится заметным при более низкой конверсии, и графическое изображение процесса полимеризации в этом случае (кривая 1) приближается к изображению термической полимеризации стирола (кривая 6). Если предположить, что реакции (3) и (4) играют существенную роль при обрыве цепи, то следует ожидать, что прохождение реакции (3) будет способствовать регулированию молекулярного веса полимера. По реакции (4) выводятся из сферы процесса активные тиольные радикалы, что может способствовать и понижению скорости полимеризации и уменьшению воздействия МК как регулятора молекулярного веса.

В табл. 2 представлены результаты определения характеристической вязкости полистирола, синтезированного с добавкой различного количества МК. Увеличение концентрации МК привело к равномерному уменьшению характеристической вязкости полистирола, выделенного в начальной стадии полимеризации. Из приведенных данных следует, что НДМК является более активным регулятором молекулярного веса. Ранее нами было установлено при изучении методом седиментации [6] молекулярно-весового распределения полистирола, синтезированного в присутствии перекиси бензоила и меркаптана, что лишь на начальной стадии полимеризации образуется низкомолекулярный полистирол; с увеличением глубины конверсии полимер обогащается высокомолекулярной фракцией, и средний молекулярный вес полимера, синтезированного с меркаптаном и выделенного при глубокой конверсии, выше, чем у полистирола, полученного без меркаптана.

В табл. 2 приведены также значения характеристической вязкости полистирола, выделенного на различных стадиях полимеризации. Эти определения позволили установить, что по мере прохождения полимеризации характеристическая вязкость возрастает; увеличение количества НДМК в системе способствует более резкому возрастанию молекулярного веса полистирола. Вероятно, в реакциях обрыва цепи с участием тиольных радикалов реакция (4) является преобладающей.

Таким образом, в отличие от известного положения о независимости скорости полимеризации от присутствия переносчиков цепи, для системы перекись бензоила — меркаптан при полимеризации стирола наблюдается



Влияние меркаптанов на полимеризацию стирола в присутствии перекиси бензоила; $[ПБ] = 0,023$ моль/л, $74 \pm 0,1^\circ$

Мольное соотношение ПБ : меркаптан:
1 — 1 : 2 (НДМК); 2 — 1 : 1 (НДМК); 3 — 1 : 2 (ТДМК); 4 — 1 : 1 (ТДМК); 5 — без меркаптанов; 6 — термическая полимеризация

уменьшение скорости полимеризации; степень понижения скорости полимеризации меняется в зависимости от реакционной способности и начальной концентрации меркаптана. Для изучаемой системы по мере прохождения полимеризации наблюдается возрастание молекулярного веса с увеличением глубины конверсии для любого соотношения перекись бензоила — меркаптан. Характер изменения молекулярного веса в процессе полимеризации определяется реакционной способностью меркаптана.

Выводы

1. Введение меркаптана вызывает снижение скорости полимеризации стирола; степень снижения определяется реакционной способностью и начальной концентрацией меркаптана.

2. В процессе полимеризации стирола с добавкой меркаптана наблюдается увеличение молекулярного веса полистирола с возрастанием глубины конверсии.

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию
27 V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. G. P. Scott, C. C. Soong, W. S. Huang, S. L. Reynolds, J. Organ. Chem., 29, 83, 1964.
2. T. Nevitt, W. A. Wilson, H. S. Seelig, Industr. and Engng Chem., 51, 311, 1959.
3. C. Booth, C. R. Beason, S. T. Bailey, J. Appl. Polymer Sci., 5, 116, 1961.
4. В. Д. Енальев, Т. Н. Садовская, В. В. Зайцева, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, изд-во «Наукова думка», 1966, стр. 29.
5. В. А. Баландина, Д. Б. Гурвич и др., Анализ полимеризационных пластмасс, изд-во «Химия», 1965.
6. В. М. Беляев, С. В. Смирнова, Э. Е. Иванова, В. Ф. Казанская, Высокомолек. соед., Б11, 489, 1969.

УДК 541.6:678.742

О НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУРАХ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, ВОЗНИКАЮЩИХ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Ю. И. Ермаков, И. В. Эмирова, В. Е. Гуль

В последнее время появился ряд работ [1—4], в которых изучали морфологию структурных образований полимеров, возникающих в ходе полимеризации. Изучение механизма кристаллизации полимера, происходящей одновременно с образованием полимерных молекул, может иметь большое значение для понимания элементарных актов полимеризационного процесса. Механизм формирования первичных морфологических структур рассматривался в ряде работ [3—4] для случая полимеризации на катализаторах Циглера — Натта; было обнаружено различие в морфологии структур полимеров, полученных на гомогенных и гетерогенных катализаторах. В настоящем сообщении приводятся данные о том, что первичная морфология структуры полиэтилена (ПЭ), полученного на окисных катализаторах, зависит от типа катализатора.

В качестве объектов исследования были использованы образцы ПЭ, условия получения которых приведены в таблице. Методика полимеризации и способ приготовления окисных катализаторов на основе различных носителей описаны ранее [5]. Все исследованные образцы ПЭ были высокомолекулярными (характеристическая вязкость, измеренная в декалине при 135°, была выше 8 дL/g).