

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА
В МАССЕ В ПРИСУТСТВИИ ДИАЦИЛЬНЫХ ДИПЕРЕКИСЕЙ
НА ОСНОВЕ *o*- И *n*-ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТ**

Г. С. Былина, М. С. Матвеенцева, Ю. А. Ольденкоп

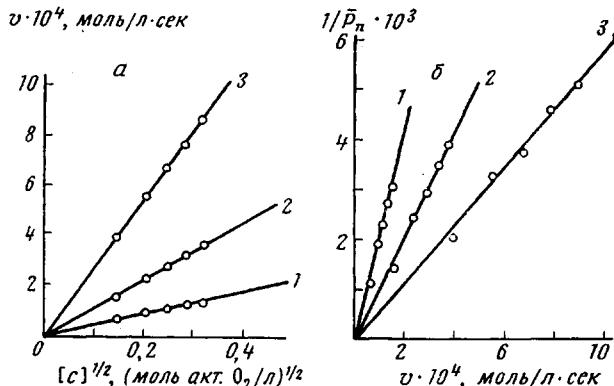
Имеется ряд работ, посвященных исследованию кинетики полимеризации винильных соединений в присутствии диперекисных соединений различных классов и определению природы концевых групп полученных полимеров [1—18]. Так, было показано, что при использовании дигидроперекисей [4], диперекисей на основе кетонов [5, 6] и диацильных диперекисей и дипераэфиров на основе моно- α -замещенных алифатических дикарбоновых кислот [15, 16] образуются полимеры, содержащие концевые перекисные группы. Однако в работах [17, 18] утверждалось, что симметричные диацильные диперекиси и дипераэфиры на основе алифатических дикарбоновых кислот не являются эффективными для получения полимеров с концевыми перекисными группами.

В настоящей работе была исследована кинетика полимеризации стирола в массе с диацильными диперекисями на основе *o*- и *n*-фталевой кислот и определено содержание концевых перекисных групп в полученных полимерах при различной глубине полимеризации.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Стирол очищали по методике, описанной в [19]; содержание мономера 99,8%. Бензол перегоняли над пятиокисью фосфора. Изопропиловый спирт очищали по [20]. Иодистый натрий сушили в вакууме при 30—50°. Использовали химически чистые реактивы. Диперекиси были синтезированы по методике, описанной ранее [21]; чистота диперекисей по иодометрическому анализу 99,5—100%.

Методика эксперимента. Полимеризацию стирола проводили дилатометрически, аналогично [19]. Полученные полимеры трижды переосаждали из бензольного рас-



Зависимость скорости полимеризации стирола от концентрации перекиси диацетилфталоила (а) и средней степени полимеризации (б) для перекиси диацетилфталоила при 60 (1); 70 (2) и 80° (3)

твора метанолом и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. Молекулярный вес полимеров определяли вискозиметрически. Содержание концевых перекисных групп в полимерах определяли методом амперометрического титрования с двумя индикаторными платиновыми электродами по методике, аналогичной [22]. Разложение перекисных групп проводили в системе бензол (30 мл) — изопропиловый спирт (10 мл) — ледяная уксусная кислота (10 мл) и 0,2 г безводного иодистого натрия в атмосфере CO_2 . Выделившийся иод титровали 0,001 н. тиосульфатом натрия при напряжении на электродах 10 мв и барботировании через систему CO_2 . Обработку результатов кинетических измерений проводили аналогично [23, 24].

Молекулярные веса полимеров рассчитывали из уравнения [25] $\bar{M}_n = 178000 [\eta]^{1.37}$.

Количество концевых перекисных групп z , приходящихся на одну макромолекулу полимера, рассчитывали из уравнения $z = 8 N V \bar{M}_n / 1000 \cdot 16 g$, где N — титр тиосульфата натрия, V — объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование, \bar{M}_n — молекулярный вес полимера и g — навеска полимера.

Результаты и их обсуждение

Результаты по исследованию кинетики полимеризации стирола в присутствии диацильных диперекисей на основе *o*- и *n*-фталевой кислот и определению концевых перекисных групп полученных полимеров представлены в табл. 1 и 2.

Как видно из табл. 1, энергии активации реакций полимеризации E_a и инициирования E_i , константы инициирования k_i и молекулярные веса полимеров лежат в тех же пределах, что и для диацильных моноперекисей при данной глубине полимеризации [19]. Иодометрическое микротитрование полученных полимеров показало, что в среднем на каждую макромолекулу полимера приходится одна концевая перекисная группа при данной глубине полимеризации.

Следует отметить, что с увеличением температуры полимеризации содержание концевых перекисных групп в полимере незначительно уменьшается.

Исследование зависимости скорости полимеризации v от концентрации перекиси с диацетилфталоила показало, что скорость полимеризации линейно зависит от концентрации в степени 0,5 (рисунок, а). Между обратной величиной средней степени полимеризации $1/\bar{P}_n$ и скоростью полиме-

Таблица 1

Полимеризация стирола в присутствии некоторых диацильных диперекисей на основе *o*- и *n*-фталевой кислот
(Глубина полимеризации 15%)

| Перекись | с. моль акт. O_2/n | $v \cdot 10^4$, моль $\cdot l^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ | | | E_a , ккал/моль | $k_i \cdot 10^4$, сек^{-1} | | | E_i , ккал/моль | $\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$ | | | z | | | | |
|--------------------------------------|-------------------------|---|------|------|-------------------|--------------------------------------|------|------|-------------------|---------------------------|-----|-----|------|------|------|--|--|
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | 80° | 70° | 80° | | 60° | 70° | 80° | | 60° | 70° | 80° | 60° | 70° | 80° | | |
| Диацетилфталоила | 0,02 | 0,65 | 1,57 | 3,87 | 20,9 | 3,93 | 13,3 | 48,9 | 29,7 | 92 | 72 | 52 | 1,00 | 0,94 | 0,85 | | |
| То же | 0,04 | 0,88 | 2,22 | 5,50 | 21,4 | 3,60 | 13,3 | 49,6 | 30,6 | 54 | 42 | 31 | 1,00 | 0,93 | 0,85 | | |
| " | 0,06 | 1,05 | 2,83 | 6,74 | 22,2 | 3,42 | 14,4 | 49,5 | 31,4 | 45 | 32 | 28 | 1,00 | 1,00 | 0,92 | | |
| " | 0,08 | 1,21 | 3,23 | 7,70 | 21,6 | 3,39 | 14,1 | 48,6 | 31,1 | 37 | 30 | 22 | 1,10 | 0,98 | 0,94 | | |
| " | 0,10 | 1,37 | 3,67 | 8,70 | 21,6 | 3,49 | 14,5 | 49,2 | 30,9 | 34 | 27 | 20 | 1,02 | 1,00 | 0,96 | | |
| Дибензоилфталоила | 0,02 | 0,55 | 1,44 | 3,55 | 21,5 | 2,92 | 11,2 | 41,2 | 30,9 | 76 | 57 | 46 | 1,02 | 0,92 | 0,87 | | |
| Ди-(<i>n</i> -метилбензоил)фталоила | 0,02 | 0,61 | 1,57 | 3,84 | 21,4 | 3,46 | 13,3 | 48,2 | 30,7 | 83 | 61 | 49 | 0,96 | 0,95 | 0,85 | | |
| Диацетилтерефталоила | 0,02 | 0,59 | 1,46 | 3,73 | 21,6 | 3,24 | 11,5 | 45,5 | 31,1 | 122 | 82 | 59 | 0,86 | 0,90 | 0,79 | | |
| Дибензоилтерефталоила | 0,01 | 0,30 | 0,74 | 1,87 | 21,4 | 1,67 | 5,91 | 22,9 | 30,6 | 161 | 120 | 97 | 0,97 | 0,93 | 0,88 | | |

Таблица 2

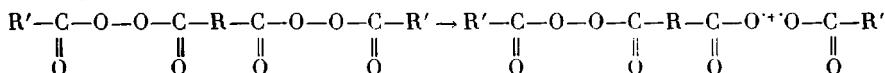
Определение содержания концевых перекисных групп в полимерах при различной глубине полимеризации

(Перекись диацетилфталоила, 0,04 моль акт. O_2/n , 80°)

| $\Gamma, \%$ | $\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$ | z | $\Gamma, \%$ | $\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$ | z | $\Gamma, \%$ | $\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$ | z |
|--------------|---------------------------|------|--------------|---------------------------|------|--------------|---------------------------|------|
| 5 | 34 | 0,95 | 40 | 43 | 0,54 | 76 | 73 | 0,32 |
| 10 | 33 | 1,01 | 46 | 44 | 0,49 | 86 | 76 | 0,26 |
| 20 | 36 | 0,79 | 56 | 53 | 0,46 | 94 | 78 | 0,21 |
| 30 | 40 | 0,64 | 65 | 65 | 0,40 | | | |

ризации также наблюдается линейная зависимость, что указывает на отсутствие передачи цепи через инициатор (рисунок, б).

На основании результатов данной работы и результатов по определению природы концевых групп полистирола, полученного с диацильными диперекисями, методом ИК-спектроскопии [26] можно предположить ступенчатый распад диацильных диперекисей на ранней стадии полимеризации с образованием радикала, содержащего перекисную группу



Радикал, содержащий перекисную группу, инициирует зарождение полимерной цепи, приводя к образованию макромолекул с концевыми перекисными группами.

При полимеризации стирола в присутствии перекиси диацетилфталоила при концентрации 0,04 моль/л и температуре 80° исследована зависимость содержания концевых перекисных групп в полимере от глубины полимеризации (табл. 2). Как видно, с увеличением глубины полимеризации от 5 до 94% количество концевых перекисных групп на одну макромолекулу полимера уменьшается от 1 до 0,2. Этот факт указывает на то, что на более поздних стадиях полимеризации в реакции инициирования участвуют концевые перекисные группы. Увеличение молекулярного веса полимеров от $34 \cdot 10^3$ при глубине полимеризации 5% до $78 \cdot 10^3$ при глубине полимеризации 94% подтверждает этот вывод.

Выводы

1. Изучена кинетика полимеризации стирола в массе с перекисями диацетилфталоила, дибензоилфталоила, ди-(*n*-метилбензоил)фталоила, диацетилтерефталоила и дибензоилтерефталоила. Показано, что полимеризация стирола в присутствии диперекисей подчиняется тем же кинетическим закономерностям, что и для моноперекисных соединений при глубине полимеризации до 15%.

2. Показано, что на ранней стадии полимеризации в присутствии диацильных диперекисей образуются полимеры, содержащие концевые перекисные группы, которые способны инициировать полимеризацию на более поздних стадиях.

Белорусский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
7 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

- V. W. Hahn, A. Fischer, Makromolek. Chem., **16**, 36, 1955.
- W. Cooper, J. Chem. Soc., 1953, 1267.
- Q. T. Wiles, R. T. Bishop, P. A. Delvin, F. C. Horner, C. W. Schroeder, W. E. Vaughan, Industr. and Engng Chem., **41**, 1679, 1949.
- Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, Успехи химии, **34**, 454, 1965.
- В. Д. Енальев, В. В. Зайцева, Ю. С. Садовский, Т. Н. Садовская, Ф. Назарова, Высокомолек. соед., **7**, 275, 1965.
- В. В. Зайцева, В. Д. Енальев, Сб. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления, изд-во «Химия», 1967.
- В. В. Зайцева, В. Д. Енальев, А. И. Юрженко, Высокомолек. соед., **A9**, 1958, 1967.
- О. М. Машненко, Н. И. Мироненко, А. Е. Батог, М. К. Романцевич, Высокомолек. соед., **B9**, 755, 1967.
- В. Д. Енальев, В. В. Зайцева, Ю. С. Садовский, Т. Н. Садовская, А. Н. Сорокина, Укр. химич. ж., **31**, 834, 1965.
- J. E. Guillet, E. B. Towne, Франц. пат. 1410578, 1965; Chem. Abstrs, **65**, 2370d, 1966.
- W. Cooper, J. Chem. Soc., 1951, 3106.
- R. V. Subramanian, S. L. Karung, Makromolek. Chem., **28**, 83, 1958.
- J. E. Guillet, E. B. Towne, Франц. пат. 1377742, 1964; Chem. Abstrs, **62**, 13268h, 1965.
- J. E. Guillet, Пат. ФРГ 1183684, 1964; Chem. Abstrs, **62**, 16406h, 1965.

15. С. С. Иванчев, А. И. Присяжнюк, Докл. АН СССР, **179**, 858, 1968.
 16. А. И. Присяжнюк, С. С. Иванчев, Ж. органич. химии, **5**, 1172, 1969.
 17. С. С. Иванчев, С. Г. Еригова, Докл. АН УССР, 1967, Б, № 3, 243.
 18. С. Г. Еригова, С. С. Иванчев, Высокомолек. соед., **A11**, 2082, 1969.
 19. Ю. А. Ольдекоп, Г. С. Былина, Высокомолек. соед., **6**, 1617, 1964.
 20. L. E. Gilson, J. Amer. Chem. Soc., **54**, 1445, 1932.
 21. Ю. А. Ольдекоп, Г. С. Былина, М. С. Матвеенцева, Ж. органич. химии, **4**, 585, 1968.
 22. E. W. Abrahamson, H. Linschitz, Analyt. Chem., **24**, 1355, 1952.
 23. A. I. Lowell, J. R. Price, J. Polymer Sci., **43**, 1, 1960.
 24. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 69.
 25. F. R. Mayo, M. S. Matheson, R. A. Gregg, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1691, 1951.
 26. А. Н. Севченко, И. П. Зятьков, Ю. А. Ольдекоп, Г. С. Былина, М. М. Зубарева, М. С. Матвеенцева, Л. П. Суганяк, Ж. прикл. спектроскопии, **11**, 1062, 1969.
-

УДК 537.226.8:537.228

ПОЛОЖИТЕЛЬНОЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ НАСЫЩЕНИЕ В ДИВИНИЛЬНЫХ КАУЧУКАХ

Ю. А. Любимов, М. С. Бородкина, И. А. Малахова

Дивинильные каучуки (полидиендиолы) являются важным классом синтетических жидкых диэлектриков и находят довольно широкое применение. В то же время их диэлектрические свойства исследованы недостаточно. Совершенно отсутствуют сведения о зависимости диэлектрической проницаемости этих высокомолекулярных соединений от сильного электрического поля, тогда как подобные данные представляются существенными для электротехники, специальных видов записи информации и в других областях.

Как известно [1, 2], изменение диэлектрической проницаемости под действием сильного электрического поля E («диэлектрическое насыщение») определяется как разность диэлектрических проницаемостей вещества при наложении этого поля и при его отсутствии

$$\Delta\epsilon^E = \epsilon^E - \epsilon^0 \quad (1)$$

Для всех исследованных обычных жидкостей этот эффект пропорционален квадрату напряженности электрического поля и, за весьма редким исключением (дихлорэтан, нитробензол), отрицателен

$$\Delta\epsilon^E = -AE^2, \quad (2)$$

где A — величина, зависящая от структуры, диэлектрических свойств и температуры исследуемого вещества. В частности, диэлектрическое насыщение прямо пропорционально четвертой степени дипольного момента молекул вещества и обратно пропорционально кубу абсолютной температуры.

Таблица 1

Некоторые характеристики каучуков, 20°

| Каучук | Концентрация групп, % | n , пазы | Плотность, g/cm^3 | Показатель преломления | Диэлектрическая проницаемость (при 1000 гц) |
|--------|-----------------------|------------|---------------------|------------------------|---|
| А | OH — 1,41 | 137 | 0,9174 | 1,5150 | 2,91 |
| Б | COOH — 3,5 | 336 | 0,9234 | 1,5200 | 2,53 |
| В | CN — 5 | 11,7 | 0,8060 | 1,5095 | 4,06 |