

УДК 541.64:547.538.141

**РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА С УЧАСТИЕМ  
МАКРОМОЛЕКУЛ В РЕАКЦИИ ИНИЦИРОВАНИЯ**

*С. С. Иванчев, Ю. Л. Жеребин*

Изучены кинетические особенности полимеризации стирола, инициированной олигоперекисными соединениями разной степени олигомеризации, содержащими различные по термоустойчивости перекисные группы. Показано, что образующиеся на промежуточной стадии полимеризации макромолекулы, содержащие перекисные группы, принимают участие в реакции инициирования. Это позволяет добиться значительного увеличения молекулярного веса полимеров с увеличением глубины превращения.

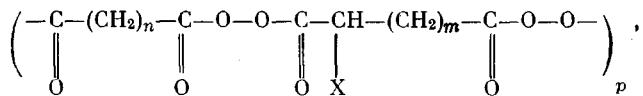
Процесс образования макромолекул при радикальной полимеризации, инициированной простыми монофункциональными перекисными соединениями, завершается реакцией обрыва растущего полимерного радикала с образованием макромолекул. Возможность вовлечения такой макромолекулы в реакцию продолжения цепи в обычных условиях полимеризации практически исключается. При этом, в соответствии с основными уравнениями кинетики полимеризации в массе, скорость полимеризации и молекулярный вес образующегося полимера меняются антибатно, что не дает возможности увеличивать скорость полимеризации выше определенного оптимума, обусловленного молекулярным весом полимеров. Это существенно ограничивает интенсификацию полимеризационных процессов увеличением скорости инициирования при получении полимеров с необходимым комплексом физико-механических свойств. Такие ограничения можно обойти, если в качестве инициаторов использовать перекиси, содержащие в составе молекулы несколько перекисных групп, способных к последовательному разрыву связей О—О с образованием свободных радикалов. В присутствии таких инициаторов происходит образование макромолекул, содержащих активные перекисные группы, способные в дальнейшем распадаться на свободные радикалы и таким образом снова вовлекаться в реакцию полимеризации, что приводит к значительному росту молекулярного веса полимера.

С этой точки зрения ранее были исследованы некоторые полиперекисные соединения с одинаковой термоустойчивостью перекисных групп [1], а также ди-[2] и триперекиси [3] с неодинаковыми по термоустойчивости перекисными группами. В первом случае процесс полимеризации идет через стадию образования макромолекул, содержащих блоки перекисных групп, концентрация которых быстро уменьшается по ходу полимеризации, что накладывает определенные ограничения на использование этих перекисей. Ди- и триперекисные соединения вследствие их низкой функциональности значительно уступают полиперекисям по эффективности регулирования молекулярного веса. Правда, их применение возможно и в переменном температурном режиме, что очень важно с точки зрения технологического оформления процесса.

Нам представлялось целесообразным изучить инициирующую активность перекисных инициаторов, которые сочетают основные структурные

достоинства упомянутых выше соединений: полифункциональность и различную термоустойчивость перекисных групп.

В качестве объектов исследования были взяты перекисные соединения с чередующимися различными по термоустойчивости перекисными группами общего строения



где  $X=\text{Cl}$ ,  $n=6$ ,  $p=17$  (I),  $n=7$ ,  $p=21$  (II),  $X=\text{Br}$ ,  $m=5$ ,  $n=6$ ,  $p=11$  (III),  $m=6$ ,  $n=7$ ,  $p=18$  (IV),  $m=7$ ,  $n=8$ ,  $p=8$  (V),  $X=\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $m=4$ ,  $n=8$ ,  $p=15$  (VI),  $X=\text{CH}_3$ ,  $m=4$ ,  $n=6$ ,  $p=14$  (VII),  $m=4$ ,  $n=8$ ,  $p=19$  (VIII).

Чистота соединений, определенная по активному кислороду, была не ниже 97%.

Синтез и характеристика такого типа олигоперекисей описаны нами ранее [4]. Различная термоустойчивость двух типов перекисных группировок в молекуле олигоперекиси определяется наличием  $\alpha$ -замещенных и незамещенных ацильных связей  $\text{O}-\text{O}$  [5, 6]. Параметры кинетики термического разложения некоторых олигоперекисей приведены в табл. 1. Различие в константах скорости разложения перекисных групп зависит от природы замещающей группы и величины метиленового мостика между перекисными группами в основном звене молекулы олигоперекиси.

Таблица 1

Характеристика термической устойчивости инициаторов полимеризации

Перекись	$k_{\text{р337}} \cdot 10^6, \text{сек}^{-1}$						$E, \text{ккал/моль}$		$f_{\text{сум}}$ при 75°	
	65°		75°		80°		$E_1$	$E_2$		
	$k_1$	$k_2$	$k_1$	$k_2$	$k_1$	$k_2$				
I	—	2,4	35,1	9,2	56,9	17,9	22,7	31,4	0,60	
II	—	1,8	26,6	6,8	43,6	13,1	23,6	30,9	0,58	
IV	51,9	2,6	138	9,1	224,0	17,2	22,9	29,5	0,52	
V	24,8	1,8	70,8	6,8	117,0	13,2	24,0	31,6	0,48	
VI	11,8	1,8	33,5	7,1	56,2	13,9	24,9	32,0	0,50	
VIII	10,6	1,7	—	—	50,8	12,9	24,7	32,0	0,50 *	

\* При 70°.

Кинетику полимеризации стирола в массе изучали при 60–80° и концентрациях инициатора 0,001–0,05 осново-моль/л. Для определения скорости полимеризации стирола использовали дилатометрический метод; степень правращения стирола при глубоких конверсиях ( $Q>30^\circ$ ) контролировали гравиметрическим методом.

В случае проведения полимеризации в изотермических условиях общим для всех изучаемых соединений является излом на кривых накопления полимера (рис. 1), тем более резко выраженный, чем больше различие в термоустойчивости перекисных групп. Такой характер кривых согласуется с представлениями об инициировании полимеризации на первой стадии радикалами, образующимися при разложении лабильных перекисных связей. Об этом свидетельствует хорошее соответствие рассчитанной из данных кинетики полимеризации энергии активации реакции инициирования (табл. 2) с энергией активации реакции термического разложения лабильных перекисных группировок молекулы олигоперекиси. Изломы на кинетических кривых накопления полимера удовлетворительно совпадают со временем практически полного разложения лабильных связей  $\text{O}-\text{O}$ .

Скорость полимеризации на начальной стадии изменяется симбатно термической устойчивости лабильных перекисных групп инициатора. Однако количественной корреляции при сопоставлении констант разложения и скоростей инициирования не наблюдается. Это связано с различной эффективностью инициирования.

Порядок реакции по инициатору во всех случаях равен 0,5; следовательно, скорость полимеризации может быть описана обычным кинетиче-

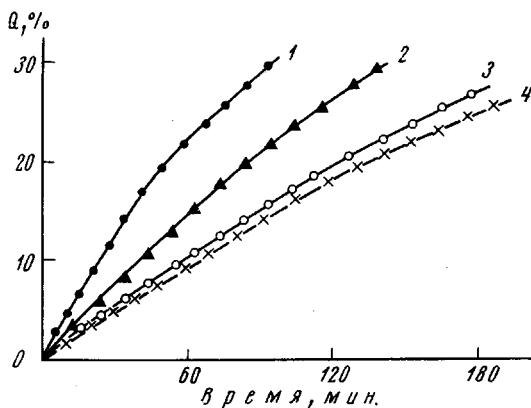


Рис. 1. Кривые накопления полимера в зависимости от природы инициатора, 70°. Олигоперекись (0,025 осново-моль/л): 1 — IV; 2 — I; 3 — VI; 4 — VIII

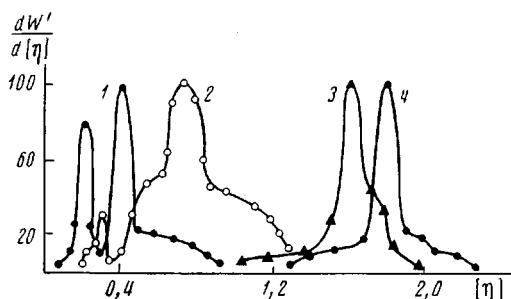


Рис. 2. Дифференциальные кривые МВР полистиролов, полученных при инициировании полимеризации олигоперекисью IV (0,0125 осново-моль/л) при 60 (1-3) и 60—80° (4) и  $Q=6$  (1), 10 (2) и 100% (3, 4)

ским уравнением. Однако величина молекулярного веса образующихся при этом полимеров оказывается большей, чем это следует из законов обычной кинетики. Так, в интервале концентраций инициатора 0,05—0,01 осново-моль/л при 60—70°  $\bar{P}_v/\bar{P}_{\text{расч}} \approx 2$  ( $\bar{P}_v$  — средневязкостная степень полимеризации,  $\bar{P}_{\text{расч}}$  — рассчитанная из кинетических уравнений максимально достижимая степень полимеризации для полимеризации в присутствии моноперекисей).

Особенности структуры синтезированных олигоперекисей приводят к быстрому исчерпанию свободного инициатора уже на начальных стадиях превращения ( $Q < 10\%$ ) в результате образования макромолекул с вошедшими в состав основной цепи перекисными группами. Это приводит к тому, что уже на сравнительно низких глубинах превращения инициирование полимеризации осуществляется при разложении перекисных групп, входящих в образовавшиеся макромолекулы полистирола. В результате макромолекула многократно вовлекается снова в процесс полимеризации (реинициирование), что приводит к значительному увеличению молекулярного веса образующегося полимера по ходу превращения. Кратность

процесса реинициирования определяется количеством введенных в макромолекулу перекисных групп и зависит от функциональности применяемой олигоперекиси.

Изучение МВР полимеров (рис. 2) подтверждает высказанные выше соображения. Трансформация бимодальных кривых МВР, характерных для начальной стадии превращения ( $Q < 10\%$ ), в полимодальную с одновременным резким смещением максимума в область больших  $[\eta]$  также подтверждает участие реакции реинициирования в образовании макромолекул.

При инициировании полимеризации олигоперекисями в условиях, обеспечивающих разложение обоих типов перекисных связей инициатора,

Таблица 2

**Кинетические параметры полимеризации стирола, инициированной олигоперекисями**

Олигоперекись	T, °C	E <sub>пол.</sub> , ккал/моль	E <sub>ин.</sub> , ккал/моль	f <sub>1</sub> при 70°
I	60—70	18,3	23,6	0,28
II	70—80	18,7	24,5	0,29
III	60—70	18,0	23,1	—
IV	60—80	18,0	23,1	0,12
V	70—80	18,5	24,0	0,17
VI	70—80	18,3	23,6	0,11
VIII	70—80	18,0	23,1	0,10

идет полимеризация, характеризующаяся двумя различными по скоростям стадиями. Первая, идущая с большей скоростью, инициируется радикалами, образующимися при разложении связей O—O перекисей и «активных» полимеров, вторая — радикалами, образующимися при разложении более стабильных связей «активных» полимеров, что приводит к значительному увеличению молекулярных весов полимеров к концу процесса. Здесь необходимо отметить, что вхождение перекисных связей в состав полимерных цепей не сопровождается изменением кинетических параметров реакции разложения этих групп, что позволяет применять для изучения реакции реинициирования данные по кинетике термического разложения исходных олигоперекисей.

Суммарный для обеих перекисных групп выход радикалов из клетки  $f_{\text{сум}}$ , как показали исследования, не меняется с изменением вязкости среды. Постоянство  $f_{\text{сум}}$  наряду с постоянством  $k_2$  при изменении вязкости среды должно приводить к относительно незначительному изменению скорости инициирования полимеризации с глубиной превращения.

Влияние заместителя в молекуле олигомерного инициатора сказывается на кинетике полимеризации только на начальной стадии. При 100%-ном превращении мономера  $[\eta]$  полистиролов мало зависит от природы заместителя и определяется степенью полимеризации применяемой исходной олигоперекиси (рис. 3). Определяющая роль величины степени полимеризации инициатора в образовании конечной полистирольной молекулы четко видна на примере изучения полимеризации с использованием фракций олигоперекиси IV с различным числом перекисных групп. Как видно из рис. 4, а, молекулярный вес полистирола растет пропорционально изменению степени полимеризации олигоперекиси и глубине превращения.

Пропорциональность молекулярного веса полимера степени полимеризации олигоперекиси позволяет предположить незначительное участие первичных радикалов в процессе обрыва.

Сравнение количества взятой для полимеризации олигоперекиси с количеством образующихся макромолекул полистирола, равно как и зависи-

мость кинетики полимеризации от концентрации инициатора, указывает на малую долю передачи цепи на инициатор.

Особый интерес представляет проведение полимеризации, инициированной исследуемыми олигоперекисями в переменном температурном режиме. В режиме возрастания температуры значительно облегчается отвод тепла реакции, что упрощает технологическое оформление процесса. Условие применения переменного температурного режима будет определяться различием в константах скорости разложения не одинаковых по строению перекисных групп ( $\alpha$ -замещенные и незамещенные ацильные перекисные группы) и возможностью обеспечения высоких скоростей инициирования полимеризации на разных глубинах превращения.

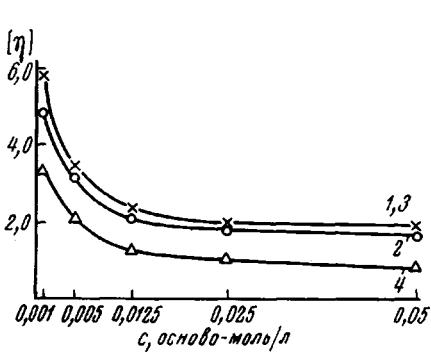


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость  $[\eta]$  полистиролов от строения и концентрации с олигоперекисных инициаторов VIII (1), VI (2), II (3) и V (4) при 70° и  $Q=100\%$  (за время практического полного расходования инициатора)

Рис. 4. Зависимость молекулярных весов полистирола от степени полимеризации инициатора и глубины превращения:

*a* — концентрация олигоперекиси IV 0,025 осново-моль/л; 80° степень полимеризации 9,2 (1), 21,4 (2); *b*: 1 — олигоперекись II, 2 — перекись парафинового ряда, 3 — перекись бензоила; 70°; концентрация инициаторов 7,5% активного кислорода/л

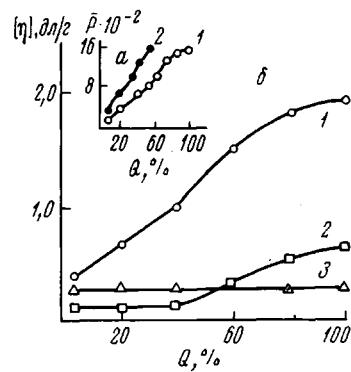


Рис. 4

В этом случае можно достичь не только постоянства скоростного режима полимеризации с изменением температуры, что наблюдается при применении в качестве инициаторов смесей моноперекисей различной термоустойчивости [7], но одновременно значительного увеличения молекулярных весов образующихся полимеров. Это позволяет повысить производительность имеющейся аппаратуры за счет ускорения полимеризационных процессов с одновременным сохранением оптимальных молекулярных весов полимеров.

В качестве инициатора полимеризации в переменном температурном режиме мы подробно исследовали олигоперекись IV. При этом был избран следующий температурный режим: 60°—1 час; 70°—1 час, 80°—2,5 часа. При этом скорость полимеризации изменялась с глубиной превращения. Так, при  $Q=0—40\%$   $v_n=21\%/\text{час}$ ; при  $Q=40—65\%$   $v_n=26\%/\text{час}$ ; при  $Q=65—100\%$   $v_n=19\%/\text{час}$ . МВР полученного полистирола представлено на рис. 2 (кривая 4).

Полимер, выделенный при  $Q=100\%$ , образуется за счет многократного вовлечения образующейся «активной» макромолекулы в процессы инициирования и роста цепи. Естественно, что молекулярный вес тем выше, чем больше разложилось в «активном» полистироле группировок O—O, за счет которых идет рост макромолекул. Этим объясняется тот факт, что максимум дифференциальной кривой 3 (рис. 2) смещен в область более низких значений  $[\eta]$  по сравнению с максимумом кривой 4. Действительно, при изотермическом процессе при 60° полная полимеризация протекает за 12,5 час. (рис. 2, кривая 2). За это время лабильные связи O—O разложат-

ся полностью, а стабильные — примерно на 45%, тогда как за время полной полимеризации в переменном температурном режиме (4,5 часа) стабильные связи О—О разлагаются почти полностью. При дополнительном прогреве образцов полистиролов до полного разложения перекисных связей [η] полистиролов возрастают, достигая примерно одинакового значения. Однаково узкое МВР полимера при 100%-ной конверсии является следствием статистического усреднения длины полимерной цепи в результате многократно повторяющегося термического распада полистирольно-перекисных макромолекул по связям О—О и следующего за этим роста цепей в условиях постоянства скорости инициирования.

Большой интерес представляет сопоставление физико-механических свойств полистиролов, полученных с использованием олигоперекисей.

Физико-механические свойства полистирола, полученного в переменном температурном режиме в присутствии инициатора IV в условиях, обеспечивающих полное разложение инициатора, приведены в табл. 3 (для

Таблица 3  
Физико-механические свойства полистиролов

Показатели	Полистирол	Промышленный полистирол
Теплостойкость по Вика, °С	115—117	105—107
Удельная ударная вязкость по Динстату, кГ·см/см <sup>3</sup>	10,0	2,0
$\tg \delta$ при $10^6$ гц и 20°	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
Индекс расплава, г/10 мин	0,4	1—4

сравнения даны свойства промышленного образца полистирола). Как видно из табл. 3, в отличие от полистирола, полученного с использованием обычных инициаторов, полистирол, образующийся в присутствии исследуемых олигоперекисей, обладает более высокой ударной вязкостью, более высокой теплостойкостью, сохраняя при этом прочие свойства обычного полистирола.

Таким образом, при инициировании полимеризации стирола исследуемыми олигомерными перекисями в зависимости от условий проведения реакции можно получать либо полимеры оптимального молекулярного веса с улучшенными физико-механическими свойствами, либо реакционноспособные «активные» полимеры. Это открывает широкие перспективы для использования такого процесса инициирования не только для интенсификации производства полимеров, но и для процессов их модификации, для синтеза блок-сополимеров.

Научно-производственное объединение  
«Пластполимер»

Поступила в редакцию  
31 VII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. A. Shan, F. Leonord, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 7, 537, 1951; Н. С. Цвятков, Е. С. Белецкая, Укр. химич. ж., 31, 387, 1965.
2. А. И. Присяжнюк, С. С. Иванчев, Высокомолек. соед., А12, 450, 1970.
3. Т. А. Толпигина, С. С. Иванчев, Высокомолек. соед., А14, 1027, 1972.
4. Ю. Л. Жеребин, С. С. Иванчев, В. И. Галибей, Ж. органич. химии, 7, 1660, 1971.
5. В. И. Галибей, С. Г. Еригова, С. С. Иванчев, А. И. Юрженко, Укр. химич. ж., 33, 191, 1967.
6. В. И. Галибей, Диссертация, 1965.
7. А. В. Голубева, Г. А. Носаев, Н. Ф. Усманова, В. Н. Еремина, К. А. Сивогракова, Пласт. массы, 1961, № 1, 3.