

УДК 541.64:547(538.141+391)

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
С НЕНАСЫЩЕННЫМИ СЛОЖНЫМИ ЭФИРАМИ
 α -ОКСИДИАЛКИЛПЕРЕКИСЕЙ

С. С. Иванчев, О. Н. Романцова, О. С. Романова

Изучена сополимеризация стирола и метилметакрилата с ненасыщенными сложными эфирами α -оксидиалкилперекисей-1-акрилоил-1-трет, бутилпероксиэтаном и 1-метакрилоил-1-трет.бутилпероксиэтаном. Установлено, что при сополимеризации этих пар имеют место такие побочные процессы, как самоиницирование и гетерофазность. Анализом кинетических исследований выбраны условия, в которых влияние побочных процессов сведено к минимуму и в них рассчитаны константы сополимеризации; сопоставлением теоретических кривых состава сополимеров с экспериментальными оценена достоверность этих значений.

В настоящее время все большее внимание исследователей привлекает синтез реакционноспособных полимеров или олигомеров сополимеризацией виниловых мономеров с ненасыщенными соединениями, содержащими перекисные группы [1-7]. В большинстве работ, выполненных до настоящего времени, авторы основное внимание уделяли получению этих полимеров, не отделяя при этом реакцию самоиницирования, осложняющую кинетику сополимеризации [4-6], и практическим аспектам использования этого типа полимеров или олигомеров [7]. Применение такого типа реакционноспособных полимеров могло стать более целенаправленным, если бы синтез их осуществлялся с учетом констант сополимеризации и прогнозом распределения перекисных групп вдоль основной цепи.

Однако, подходя к рассмотрению вышеуказанных мономерных систем, следует серьезно отнестись к выбору условий расчета констант сополимеризации. Использование перекисных соединений обязывает исследователей предусматривать вклад процесса самоиницирования, возникающего вследствие частичного распада их перекисных групп в ходе реакции полимеризации и вызывающего в большей или меньшей степени отклонения в кинетике полимеризации и структуре образующихся макромолекул.

Подобно мономерным системам, в которых реакции сополимеризации сопутствуют побочные процессы [8], константы, рассчитанные для данных систем в обычных условиях, могут неправильно отражать соотношение активностей мономеров.

Данная работа посвящена изучению сополимеризации стирола M_1 и метилметакрилата M_1' с ненасыщенными сложными эфирами α -оксидиалкилперекисей * M_2 следующего строения:



где R: $-CH=CH_2$ - 1-акрилоил-1-трет.бутилпероксиэтан (I) или $-C(CH_3)=CH_2$ - 1-метакрилоил-1-трет.бутилпероксиэтан (II)

* Эти соединения были синтезированы И. Э. Пильдусом, за что выражаем ему глубокую благодарность.

Таблица 1

Состав сополимеров в зависимости от соотношения смеси и степени превращения

Состав исходной смеси, мол. доли		Выход сополимера, %	Состав сополимера, мол. доли		Состав исходной смеси, мол. доли		Выход сополимера, %	Состав сополимера, мол. доли	
M_1^0	M_2^0		m_1	m_2	M_1^0	M_2^0		m_1	m_2
Стирол – I					ММА – I				
50,10	49,90	15,65	53,35	46,65	93,50	6,50	21,60	96,20	3,80
75,10	24,90	17,80	73,20	26,70	82,34	17,69	23,10	85,90	14,10
84,90	15,10	16,10	68,20	31,80	69,53	30,47	26,50	81,67	18,33
95,00	5,00	13,85	92,60	7,40	44,60	55,40	20,70	57,30	42,70
Стирол – II					ММА – II				
50,63	49,37	21,25	41,18	58,82	46,51	53,49	24,75	71,70	28,30
75,00	25,00	22,15	69,60	30,40	72,00	28,00	29,40	84,30	15,70
85,07	14,93	23,20	75,73	24,27	83,07	16,93	22,10	92,50	7,50
95,21	4,79	23,90	95,48	5,02	94,03	5,97	25,10	95,00	5,00

Соединения I и II обладают повышенной термоустойчивостью по сравнению с трет.бутиловыми ненасыщенными перэфирами и диалкилперекисями, изученными ранее [4–7], и поэтому наиболее удобны для расчета констант сополимеризации. Однако использование их в качестве инициаторов полимеризации стирола заставляет нас учитывать вероятность протекания побочного процесса и в этом случае.

В данной работе мы обсуждаем результаты эксперимента с точки зрения выбора оптимальных условий расчета констант сополимеризации r_1 , r_2 и выявления причин неточностей определения этих величин. Известные пути оптимизации условий с помощью чисто математических подходов [9, 10] не могут быть использованы в данном случае, так как они не учитывают возможности влияния таких факторов, как самоиницирование, протекание процессов в диффузионной области и т. д. Наиболее удобен двухступенчатый расчет с выявлением на первой ступени характера и степени влияния различных побочных физико-химических факторов и расчетом констант на второй ступени в условиях, сводящих влияние этих факторов к минимуму.

Стирол, отмытый от ингибитора и высушенный над CaCl_2 , перегоняли при 44–45°/20 тор; n_D^{20} 1,5463. ММА, отмытый от ингибитора и высушенный над CaCl_2 , перегоняли при 47°/100 тор; n_D^{20} 1,4162. Степень чистоты перекисных соединений контролировали по физико-химическим показателям, приведенным в работе [11]. Для соединения I n_D^{20} 1,4211, соединения II – 1,4238.

Сополимеризацию проводили в массе в атмосфере аргона с использованием ДАК в качестве инициатора (0,5% от веса смеси мономеров). Выход сополимеров определяли гравиметрически. Очистку сополимеров от незаполимеризовавшихся мономеров осуществляли трехкратным переосаждением в случае сополимеров стирола из бензольных растворов, а в случае сополимеров ММА – из ацетоновых растворов в этиловый спирт. О составе сополимеров судили по содержанию активного кислорода [12], данным элементного анализа, а в случае сополимера стирола еще по данным ИК- и ЯМР-спектроскопии*. Результаты имели хорошую сходимость. Данные по составу сополимеров приведены в табл. 1. Константы сополимеризации r_1 и r_2 рассчитывали по интегральному уравнению состава сополимеров Майо – Льюиса [13] графическим методом.

В литературе отсутствуют сведения по кинетике гомополимеризации соединений I и II, поэтому, изучая сополимеризацию с участием этих мономеров, в первую очередь необходимо было оценить способность указанных мономеров к гомополимеризации. Оказалось, что для соединений I и II (рис. 1, а, б, кривая 7) характерно медленное накопление полимеров во времени. Сопоставление с литературными данными [14] показывает, что ско-

* ИК-спектры снимали на приборе ИРС-14А, ЯМР-спектры – на приборе НА-100Д (фирмы «Вариан»).

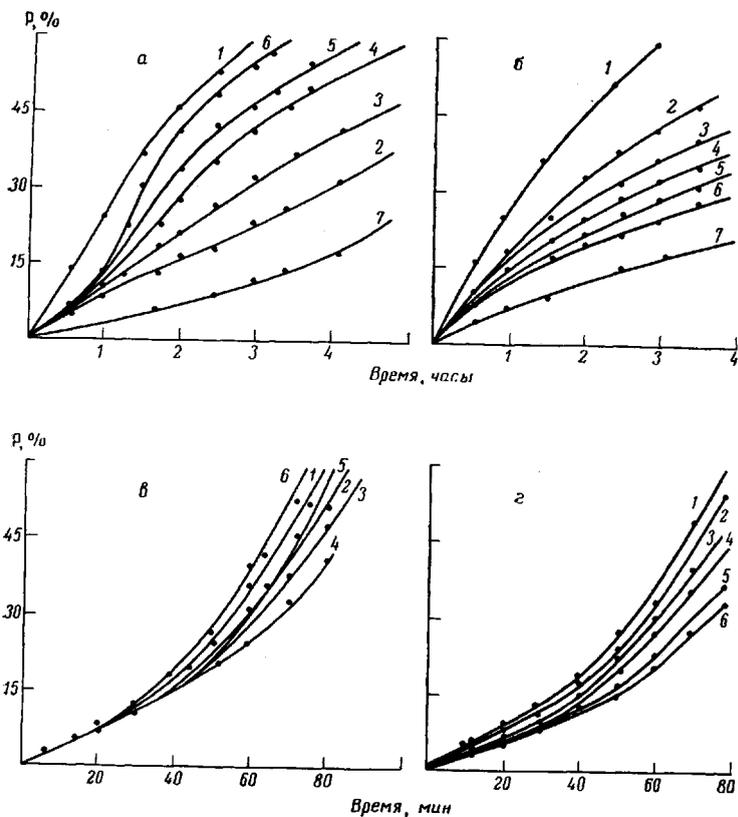


Рис. 1. Зависимость выхода сополимера от времени сополимеризации стирола с I (а), стирола с II (б), ММА с I (в), ММА с II (г) при $M_1 : M_2$, мол. %:

а: 1—100, 2—95:5, 3—84,9:15,1, 4—75,1:24,9, 5—50,1:49,9, 6—20,3:79,7, 7—0:100; $c_{\text{ДАК}} = 2,81 \cdot 10^{-3}$ моль/л; б: 1—100, 2—95,2:4,8, 3—85,1:14,9, 4—75:25, 5—50,6:49,4, 6—19,8:80,2, 7—0:100; $c_{\text{ДАК}} = 2,81 \cdot 10^{-3}$ моль/л; в: 1—100, 2—93,5:6,5, 3—82,3:17,7, 4—69,5:30,4, 5—44,6:55,4, 6—23:77; $c_{\text{ДАК}} = 2,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л; г: 1—100, 2—94:6, 3—83:17, 4—72:28, 5—46,5:53,6, 6—21,7:78,3; $c_{\text{ДАК}} = 2,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л

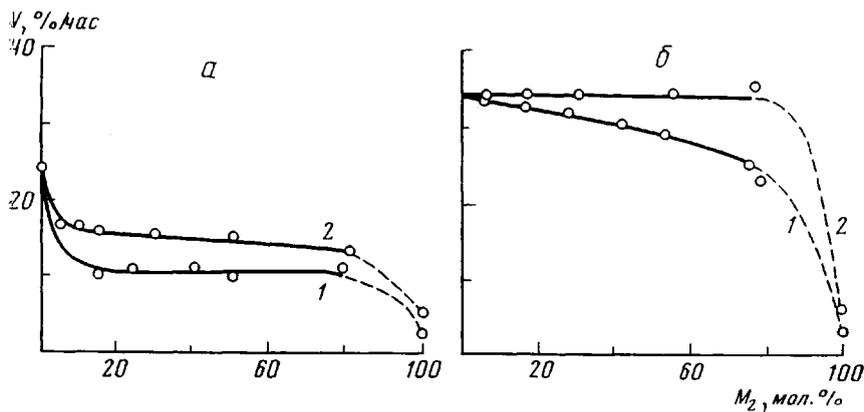


Рис. 2. Зависимость изменения скорости полимеризации от содержания перекисной компоненты M_2 в реакционной смеси при степени превращения до 25%:

а — при сополимеризации стирола с I (1) и II (2); б — ММА с I (1) и II (2)

рости гомополимеризации соединений I и II в ~ 2 раза меньше скоростей полимеризации близких аналогов, не содержащих перекисных групп (гексил- и гексилметакрилата). По-видимому, низкая реакционная способность мономеров I и II объясняется спецификой строения перекисного мономера. Несмотря на малую реакционную способность мономеров I и II, скорость их сополимеризации со стиролом и ММА практически не изменяется с увеличением их содержания в реакционной смеси от 5 до 80 мол. % (рис. 2). Более того, при сополимеризации ММА с мономером I скорость сополимеризации практически не отличается от скорости гомополимеризации ММА (рис. 2, б, кривая I).

Таблица 2

Константы сополимеризации стирола и ММА r_1 со сложными эфирами α -оксидиалкилперекисей r_2

Сомоно- мер	Соединение I			Соединение II		
	r_1	r_2	$r_1 r_2$	r_1	r_2	$r_1 r_2$
Стирол	$0,60 \pm 0,1$	$0,49 \pm 0,05$	0,245	$0,47 \pm 0,05$	$0,89 \pm 0,03$	0,425
ММА	$1,28 \pm 0,08$	$0,22 \pm 0,05$	0,282	$2,55 \pm 0,05$	$0,45 \pm 0,01$	1,15

Резонно предположить, что ответственными за эти аномалии являются какие-то побочные процессы, и в частности процесс распада перекисных групп I и II в ходе сополимеризации. При 70° константы распада I и II низки и колеблются в пределах $(6-8) \cdot 10^{-8} \text{ сек}^{-1}$. Однако приближенные расчеты показали, что при концентрациях I и II $\sim 5,8 \text{ моль/л}$ концентрация радикалов, образующихся в результате их распада, действительно становится соизмеримой с концентрацией радикалов, образующихся в результате распада ДАК. Таким образом, предположения о влиянии самоиницирования на процесс сополимеризации при высоких концентрациях соединений I и II в мономерной смеси подтверждаются. Следует подчеркнуть, что учесть распавшуюся часть соединений I и II при изучении гомополимеризации было трудно, так как это значение укладывается в пределы ошибки определения активного кислорода.

Кинетические кривые накопления при сополимеризации стирола с I (рис. 1, а) свидетельствуют также о вторичных процессах другого характера. Резкое увеличение скорости полимеризации после $\sim 15\%$ конверсии, помутнение реакционной массы в ходе процесса (визуальные наблюдения), а также симбатность между скоростью процесса и концентрацией I, проявляющаяся на средних и глубоких конверсиях, доказывают наличие гетерофазности. По виду кинетических кривых сополимеризации ММА с I (рис. 1, в) также можно предположить явления гетерофазности. Вместе с тем известно, что этот фактор существенным образом сказывается на значениях констант сополимеризации [15]. Так, при сополимеризации с участием акрилонитрила — мономера, не растворяющего собственный полимер — значения констант сильно зависят от концентрационных пределов этого мономера, взятых для расчета.

Таким образом, проведенный предварительный анализ реакций сополимеризации стирола и ММА с I и II позволяет сделать выбор оптимальных условий расчета констант.

1. Конверсии при сополимеризации стирола и ММА с I не должны превышать $15-20\%$, так как только в этих условиях можно свести к минимуму явления гетерофазности; при сополимеризации стирола и ММА с соединением II также следует избегать высоких конверсий, поскольку и для этих систем, особенно с участием ММА, возможны явления, которые сдвигают процессы в диффузионную область кинетики.

2. Соотношения мономеров должны быть такими, при которых концентрации I и II будут $\ll 5,8$ моль/л. Эти условия могут реализоваться при высоких концентрациях винильных мономеров в реакционной смеси.

В связи с этим расчет констант сополимеризации проводили при конверсиях 15–25% и соотношениях мономеров, в которых содержание I и II не превышало 50 мол.%. Значения констант приведены в табл. 2.

Совпадение теоретических кривых состава сополимеров стирол – II и MMA – II (рис. 3) с экспериментальными показывает, что константы r_1 и r_2 , рассчитанные для этих пар, можно считать достоверными. Как видно, предварительный анализ кинетических исследований позволил правильно

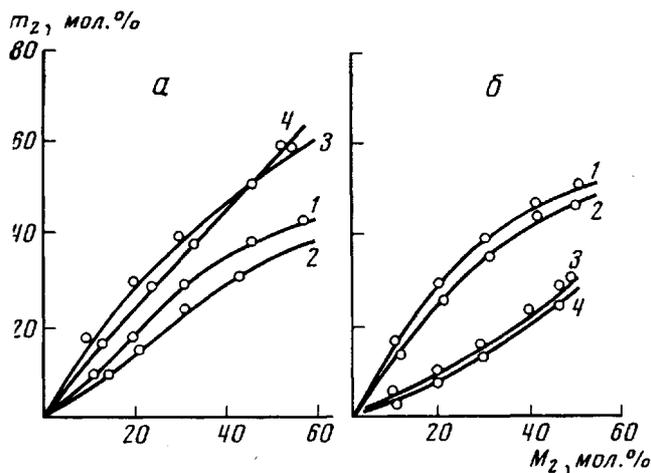


Рис. 3. Зависимость содержания перекисной компоненты в сополимере m_2 от содержания ее в исходной смеси M_2 для пар стирол – II, MMA – I (а) и MMA – II, стирол – I (б):

1, 3 — экспериментальные, 2, 4 — расчетные кривые

подобрать условия определения констант сополимеризации r_1 , r_2 и свести влияние побочных явлений к минимуму.

Необходимость в таком анализе ярко иллюстрируют аналогичные кривые состава сополимеров стирол – I и MMA – I (рис. 3). Для этих пар видны заметные расхождения между теоретическими и экспериментальными кривыми. Очевидно, использование в реакциях сополимеризации соединения I приводит к гетерофазности процесса с самого начала, вследствие чего точность определения констант при блочном способе синтеза снижается.

Уточнение значений r_1 и r_2 для пар стирол – I и MMA – I возможно, по-видимому, только при дополнительном исследовании по сополимеризации этих пар в растворе.

Охтинское научно-производственное объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
14 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, Высокомолек. соед., 7, 1807, 1965.
2. Г. А. Носаев, О. Н. Романцова, Т. В. Рейзвих, С. В. Кузьмина, Авт. свид. № 170675, 1964; Бюлл. изобретений, 1965, № 9.
3. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, С. А. Воронов, М. С. Британ, Авт. свид. № 236897; 1968; Бюлл. изобретений, 1969, № 7.
4. Т. И. Юрженко, Л. С. Чуйко, А. А. Киричек, А. П. Карпенко, Л. П. Мамчур, Высокомолек. соед., А13, 1669, 1971.

5. Т. И. Юрженко, В. А. Пучин, С. А. Воронов, М. С. Британ, Успехи химии перекисных соединений и аутоокисления, «Химия», 1969, стр. 484.
 6. Т. И. Юрженко, А. И. Кожарский, Л. С. Чуйко, Р. И. Вязло, А. А. Киричек, Успехи химии перекисных соединений и аутоокисления, «Химия», 1969, стр. 477.
 7. Г. А. Носаев, О. Н. Романцова, Пласт. массы, 1970, № 5, 29.
 8. W. E. Gibbs, J. Polymer Sci., A2, 4809, 1964.
 9. P. Tidwell, G. Mortimer, J. Polymer Sci., B4, 527, 1966.
 10. Л. М. Бажик, М. Е. Баснер, Б. К. Басов, В. Л. Цайлингольд, В. И. Коробов, Высокмолек. соед., A13, 1193, 1971.
 11. А. И. Шрейберт, А. П. Хардин, И. Э. Пильдус, В. И. Ермаченко, Ж. органич. химии, 5, 967, 1971.
 12. H. Raley, F. Fust, W. Vanhan, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1336, 1948.
 13. F. Mayo, F. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
 14. M. S. Bengouth, H. W. Melvill, Pros. Roy. Soc., A225, 330, 1954.
 15. J. Czajlik Földes-Berezunika, F. Tudös, IUPAC Symposium on Macromolecular Chemistry Aberdeem, 1973, s. 79; J. Guillot, G. Graillet, A. Cyuot, ibid, s. 77.
-