

УДК 541(127+64)

ВЛИЯНИЕ ПОЛИАРИЛЕНАЛКИЛЕНОВ НА СКОРОСТЬ  
ВИНИЛЬНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ*A. E. Чучин, О. Б. Гандина*

Показано, что добавки полиариленалкиленов (ПАА) ускоряют полимеризацию метилметакрилата и стирола, инициированную перекисью бензоила или ДАК на воздухе при 60°. Предложен механизм ускоряющего действия ПАА, в основе которого лежат свободно-радикальные реакции передачи цепи и образования олигомерных гидроперекисей.

Настоящая работа посвящена изучению влияния добавок полиариленалкиленов (ПАА), на основе которых к настоящему времени синтезирован ряд олигомерных гидроперекисей [1, 2], на винильную радикальную полимеризацию. Имея подвижный при свободно-радикальных атаках атом водорода метиленовой группы, ПАА достаточно легко окисляются, участвуют в реакциях передачи цепи и т. п., что обеспечивает ряд специфических свойств этих олигомерных соединений.

В работе использовали ПАА, полученные по реакции Фриделя-Крафтса путем конденсации соответствующих монохлорметилзамещенных бензола, дифенилового эфира и нафталина с бензolem, дифениловым эфиrom и нафталином (полиариленметилены) и бензола с 1,2-дихлорэтаном (ПФЭ) [3] и отвечающие общей формуле



Значения радикалов Ar и Ar', индексов, а также обозначения ПАА приведены в таблице.

Исходные ПАА

Обозначения	Ar	Ar'	k	<i>m+n</i>
ПФЭ			2	7
ПФМ			1	5
ПФМ-ДО			1	5
ПФОМ			1	2
ПНМ			1	3

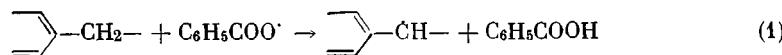
Указанные олигомеры представляли собой аморфные, смолоподобные или порошкообразные вещества с т. стекл. от  $-20^\circ$  (ПФЭ) до  $106^\circ$  (ПНМ). Их строение изучали методами ИК- и УФ-спектроскопии. Было показано, что основными типами замещения являются 1,2- и 1,2,3-замещения. Найденный элементный состав (С, Н) хорошо совпадает с вычисленным. Содержание Cl в ПФМ-ДО составляет 0,27 %, а в остальных олигомерах не превышает 0,027 %.

На рис. 1 представлена зависимость изменения удельной вязкости реакционной массы в процессе блочной полимеризации метилметакрилата (ММА) и стирола на воздухе при  $60^\circ$  в присутствии 0,5 вес. % перекиси бензоила (ПБ) и добавок ПАА в количестве 1 вес. %. Все добавки ускоряют полимеризацию MMA и стирола.

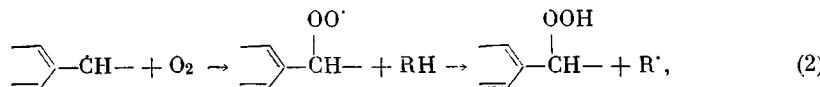
При увеличении вводимых добавок ПАА до 10–20 вес. % ускоряющий эффект сохраняется. При этом скорость полимеризации остается примерно такой же, как и в присутствии 1 вес. % ПАА. Так, в отсутствие добавок выход ПММА за 60, 85 и 120 мин. составляет 5,02; 5,94 и 14,9 % соответственно, тогда как в присутствии 1 вес. % ПФОМ выход ПММА уже за 25, 50 и 80 мин. составляет 5,32, 6,24 и 15,4 % соответственно. По своему ускоряющему действию добавки ПАА располагаются в ряд: ПФЭ < ПФМ < ПФМ-ДО < ПФОМ < ПНМ.

Очевидно, ускоряющее действие добавок ПАА обусловлено увеличением скорости инициирования, ибо их ускоряющее влияние на рост цепей, равно как и замедляющее на процессы обрыва, маловероятно. Увеличение скорости инициирования может быть обусловлено ускорением гомолитического разложения ПБ или образованием свободных радикалов собственно из ПАА.

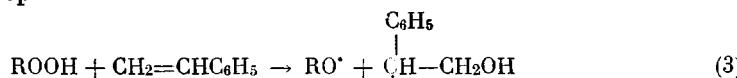
В присутствии бензоатных радикалов, образующихся при распаде ПБ, из метиленовых групп ПАА достаточно легко элиминируется водород, при этом образуется бензойная кислота [4]



В присутствии кислорода воздуха возможно образование гидроперекисей



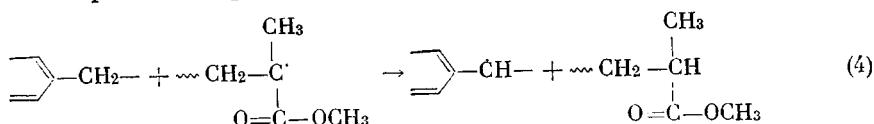
где RH – донор водорода (среда или молекула ПАА). Гидроперекиси легко распадаются в присутствии винильных соединений [1, 2] с образованием двух свободных радикалов, способных инициировать радикальную полимеризацию. Например



Таким образом, если реакции (1)–(3) в указанных условиях ( $60^\circ$ , полимеризация на воздухе) имеют место, то вместо одного бензоатного радикала, способного инициировать винильную полимеризацию, в присутствии добавок ПАА образуются, по крайней мере, три радикала [реакции (2), (3)], способных инициировать полимеризацию. Следовательно, введение ПАА может привести к увеличению концентрации свободных радикалов в системе и увеличить тем самым скорость инициирования полимеризации. Кроме того, поглощение добавками ПАА кислорода, который ингибирует радикальную полимеризацию винильных мономеров [5], может также ускорить процесс.

Очевидно, образование свободного радикала на ПАА может быть обусловлено отрывом водорода от метиленовой группы бензоатным радикалом по реакции (1) или полимерным (например, полиметилметакрилатным)

радикалом по реакции передачи цепи



Скорость реакций (1) и (4) должна быть обусловлена подвижностью связи C—H в ряду ПАА; последняя определяется стабильностью образующегося свободного радикала. Если допустить, что в силу пространственных

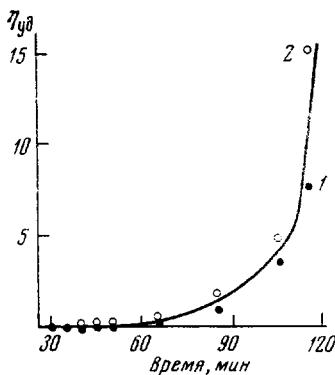
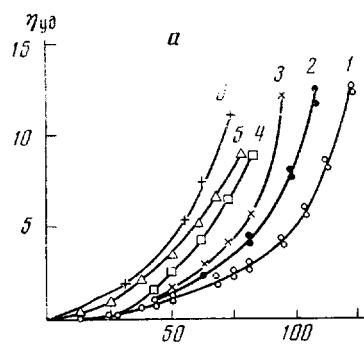


Рис. 2

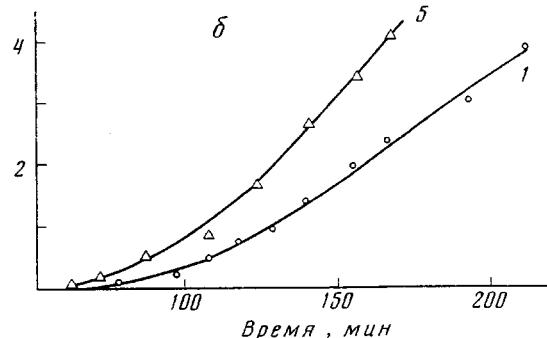


Рис. 1

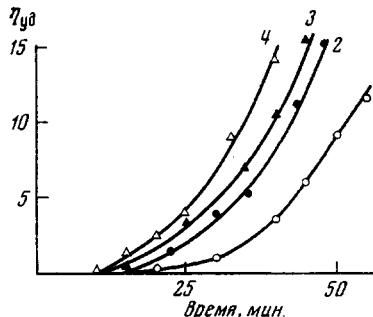


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость изменения  $\eta_{ud}$  реакционной массы в процессе инициированной полимеризации MMA (a) и стирола (б) при  $60^\circ$  в присутствии ПБ и добавок:

1 — в отсутствие добавок, 2 — ПФЭ, 3 — ПФМ, 4 — ПФМ-ДО, 5 — ПФОМ, 6 — ПНМ

Рис. 2. Зависимость изменения  $\eta_{ud}$  в процессе термической полимеризации MMA при  $80^\circ$  в отсутствие (1) и в присутствии 1 вес.% ПФОМ (2)

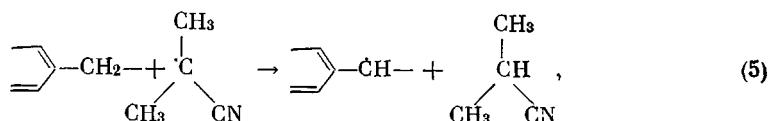
Рис. 3. Зависимость изменения  $\eta_{ud}$  в процессе инициированной полимеризации MMA при  $60^\circ$  в присутствии ДАК и 1 вес.% добавок:

1 — без добавок, 2 — ПФЭ, 3 — ПФМ, 4 — ПФОМ

затруднений или иных факторов скорость реакции (4) значительно меньше скорости реакции (1), т. е.  $k_1 \gg k_4$ , где  $k_1$  и  $k_4$  — константы скоростей соответствующих реакций, то в отсутствие ПБ ускоряющий эффект должен быть значительно ослаблен. Действительно, даже в присутствии 1 вес.% ПФОМ, в наибольшей степени ускоряющего инициированную полимеризацию MMA (рис. 1, a, кривые 1, 5), в отсутствие ПБ ускоряющий эффект почти не заметен (рис. 2).

Если в качестве инициатора полимеризации MMA вместо ПБ использовать такое же количество ДАК, то ускоряющий эффект в присутствии ПАА также имеет место (рис. 3) и в той же последовательности для различных ПАА, что при использовании ПБ.

Очевидно, при использовании ДАК вместо реакции (1) протекает реакция



что не меняет существа предлагаемого механизма ускоряющего действия ПАА.

Окисление ПАА кислородом воздуха, приводящее к образованию гидроперекисей и увеличению концентрации свободных радикалов вследствие разветвления цепи, является вырожденным радикально-цепным процессом [6], и без кислорода воздуха эффект ускорения полимеризации MMA в присутствии легко окисляющихся добавок ПАА не должен наблюдаться.

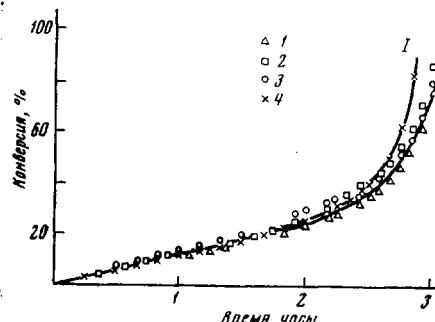


Рис. 4

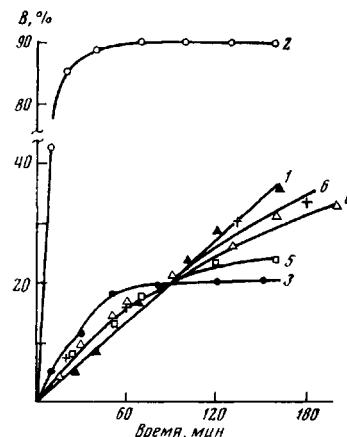


Рис. 5

Рис. 4. Полимеризация MMA в вакууме при 60° в присутствии 0,5 вес.% ПБ (I), а также 0,5 вес.% ПБ и 1 вес.% добавок (II): 1 — ПФЭ, 2 — ПФМ, 3 — ПФОМ, 4 — без добавок

Рис. 5. Зависимость количества распавшейся ПБ (B) от времени выдержки при 80° 0,5%-ного раствора ПБ в толуоле, содержащего 1 вес.% добавок:

1 — в отсутствие добавок, 2 — бис-(5-метил-3-трет.бутил-2-оксифенил)метан,  
3 — ПФОМ, 4 — ПФМ, 5 — ПФЭ, 6 — бензойная кислота

Действительно, при полимеризации в вакууме, осуществляющейся в дилатометрах (рис. 4), добавки ПАА даже несколько замедляют полимеризацию MMA. Это может быть связано с тем, что образующиеся по реакции (1) аралкильные радикалы менее реакционноспособны в реакции иницирования полимеризации, чем бензоатные радикалы, и (или) отчасти обрывают свободно-радикальные цепи.

Известно, что некоторые акцепторы свободных радикалов, например полициклические ароматические углеводороды [7], уменьшают скорость разложения ПБ за счет подавления распада, индуцированного свободными радикалами. С другой стороны, амины [5] и полимеры с системой сопряжения [8], которые также являются акцепторами свободных радикалов, ускоряют распад ПБ. Аналогичным образом, очевидно, действуют фенолы (рис. 5, кривая 2), которые, как и ароматические амины, ускоряя распад ПБ, не дают возможности провести полимеризацию в их присутствии, поскольку являются ингибиторами свободно-радикальных процессов.

На рис. 5 представлены также данные по скорости распада ПБ в присутствии ПАА, из которых видно, что ускорение полимеризации (рис. 1) не обусловлено ускорением распада ПБ, и реакции (1) — (3) представляются наиболее очевидным объяснением этого эффекта.

Понижение скорости распада ПБ в присутствии ПАА может быть обусловлено двумя факторами, а именно: 1) подавлением индуцированного радикалами распада ПБ за счет их взаимодействия с ПАА в соответствии с реакцией (1), приводящей, как и индуцированный распад ПБ [9], к накоплению бензойной кислоты в сфере реакции; 2) накоплением гидроперекисей ПАА за счет окисления последних и компенсации распавшихся перекисных групп образующимися гидроперекисными. Очевидно, скорость реакции (1) не зависит от присутствия кислорода, тогда как накопление гидроперекисных групп должно зависеть от содержания кислорода в сфере реакции. Поскольку кислород воздуха ингибирует распад ПБ, опыты проводили под азотом, который специальной очистке не подвергался и содержал лишь небольшое количество кислорода.

Первый из двух указанных факторов может замедлять, хотя и незначительно, распад ПБ за счет накопления бензойной кислоты в сфере реакции (рис. 5, кривые 1, 6), а также за счет акцептирования бензоатных радикалов добавками ПАА, которое вызывает это накопление. Действительно, в присутствии 1 вес.% ПФОМ при разложении ПБ в виде ее 0,5%-ного раствора в толуоле бензойная кислота (за 1—5 час.) накапливается в количествах, примерно на 6% превышающих то, которое образуется в отсутствие добавок.

С другой стороны, максимальная разница между кривыми распада ПБ в присутствии и в отсутствие ПАА на рис. 5 составляет для добавки ПФОМ 15% относительно количества распавшейся ПБ, т. е. соответствует 0,075 вес.% ПБ, что отвечает среднему содержанию активного кислорода в ПФОМ 0,5%. Такое содержание активного кислорода достаточно легко достигается при окислении олигомеров типа ПФОМ в жидкой фазе [2]. Действительно, даже пропускание через 5%-ный раствор ПФОМ в толуоле, содержащий 0,5 вес.% ПБ, того же азота, что и в опытах, данные по которым приведены на рис. 5, позволяет за 3 час. при 80° довести содержание активного кислорода в окисленном ПФОМ, который выделяли и очищали от примесей ПБ, до 0,1%, что составляет 1/5 той максимальной разницы между кривыми рис. 5, на которую указано выше.

Таким образом, понижение скорости распада ПБ в присутствии добавок ПАА обусловлено, очевидно, обоими факторами, в основе которых лежат те же реакции (1)—(3), что приводят к ускорению полимеризации ММА, инициированной ПБ. Причем второй фактор обусловлен первым, ибо скорость накопления гидроперекисных групп должна определяться скоростью передачи цепи путем взаимодействия бензоатных радикалов с ПАА.

Известно, что винильные мономеры, в частности ММА, значительно замедляют скорость распада ПБ [5], что уменьшает скорость инициирования полимеризации. С другой стороны, распад гидроперекисей ПАА ускоряется в присутствии винильных мономеров [1, 2]. Так, гидроперекиси ПАА, устойчивые до 110—120°, в присутствии винильных мономеров распадаются с заметной скоростью уже при 60—80°. Это обстоятельство должно увеличивать роль образующихся гидроперекисей ПАА в ускорении полимеризации.

В случае реализации предлагаемого механизма, лежащего в основе увеличения скорости инициированной полимеризации в присутствии добавок ПАА на воздухе, введение полиариленалкиленовых добавок должно привести к понижению молекулярной массы по сравнению с той, которая может быть получена в отсутствие добавок. Это связано с увеличением скорости инициирования и с возможностью протекания реакции передачи цепи (4).

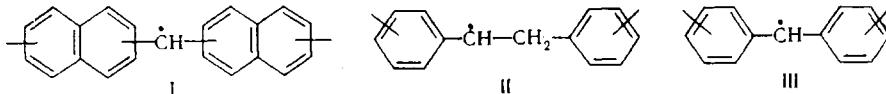
Ниже приведены значения молекулярных масс образцов ПММА, полученных полимеризацией MMA на воздухе при 60° до степени превращения ~50% в присутствии 0,5 вес.% ПБ и 1 вес.% ПАА.

Добавки $M \cdot 10^{-3}$	нет	ПФОМ	ПФМ	ПФЭ
	730	450	383,7	311,6

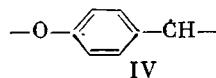
Как видно, во всех опытах с добавками ПАА происходит понижение молекулярной массы ПММА. Проводили специальные опыты по определению молекулярной массы образцов ПММА, полученного в отсутствие добавки, в смеси с 1 и 2 вес.% ПФОМ. Механические примеси, взятые в таком количестве, не оказывают влияния на величину молекулярной массы ПММА, определяемой вискозиметрическим методом. Уменьшение молекулярной массы ПММА в присутствии добавок ПАА по сравнению с полимерами, полученными в отсутствие добавок, происходит за счет реакции передачи цепи (4). По уравнению [10]:  $1/P = 1/P_0 + C[S]/[M]$ , где  $P$  и  $P_0$  — степень полимеризации в присутствии передатчика цепи и без него соответственно,  $C$  — константа передачи цепи,  $[S]$  — концентрация передатчика цепи (ПАА),  $[M]$  — концентрация мономера, были определены константы передачи цепи для ММА с различными ПАА. Полимеризацию вели в вакууме  $10^{-1}$  тор до 5—10%-ного превращения. Константы передачи цепи приведены ниже.

Передатчик цепи (ПАА)	ПФЭ $\times 10^4$ при 60°	ПФМ	ПФМ-ДО	ПФОМ	ПНМ
		0,266	0,530	0,695	0,692

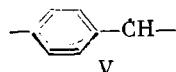
Таким образом, как по ускоряющему действию, так и по значениям констант передачи цепи, ПАА располагаются в один и тот же ряд, причем константы передачи цепи для ПНМ в 2 раза больше, чем у ПФМ, и в 4 раза больше, чем у ПФЭ. Наибольшая подвижность водорода метиленовой группы в ПНМ обусловлена стабильностью за счет сопряжения образующегося при отрыве водорода метинового радикала, имеющего два нафтиленовых заместителя (I). ПФЭ, характеризующийся минимальной реакционной способностью в обсуждаемых реакциях, при отрыве водорода дает радикал, стабилизированный лишь одним фениленовым ядром (II), тогда как занимающий среднее положение ПФМ дает радикал, стабилизированный делокализацией на два фениленовых ядра (III).



ПАА, содержащие дифенилоксидные звенья (ПФМ-ДО, ПФОМ), по реакционной способности занимают промежуточное положение между ПФМ и ПНМ. Повышение реакционной способности водородного атома метиленовой группы (повышение стабильности соответствующего метинового радикала) при введении феноксильного заместителя может быть обусловлено двумя факторами, а именно мезомерным и индуктивным. С целью проверки влияния атома кислорода на стабильность ариленметинового радикала IV



был осуществлен его расчет в  $\pi$ -электронном приближении Хюккеля\*. Сравнение с результатами расчета бензильного радикала V [11] показывает, что наличие



эфирного кислорода приводит к незначительной дестабилизации холостого электрона (несвязывающая молекулярная орбиталь бензильного радикала V превращается в разрыхляющую орбиталь радикала IV). С другой стороны, изменения полной  $\pi$ -электронной энергии толуола и *n*-крезола при гомолитическом отрыве водорода от метильной группы почти одинаковы. Та-

\* Авторы благодарят Н. П. Гамбарян (ИНЭОС АН СССР) за проведение расчетов и оценочные характеристики радикалов.

ким образом, в рамках простейшей формы  $\pi$ -электронного приближения метода МО говорить о стабилизирующем влиянии атома кислорода на бензильный радикал не приходится. Очевидно, повышение реакционной способности водородного атома метиленовой группы в ПАА, содержащих дифенилоксидные фрагменты, следует отнести за счет полярных факторов, влияние которых на свободно-радикальные реакции отмечено Ингольдом [12] и подтверждается изменением реакционной способности гексаарилэтанов при введении метоксильных заместителей в орто- или пара-положения.

Исходные вещества ПФЭ, ПФМ, ПФМ-ДО, ПФОМ и ПНМ имели молекулярные массы (криоскопически) 780, 550, 590, 590 и 580 соответственно.

MMA промывали 2%-ным раствором KOH, затем водой до нейтральной реакции, сушили  $\text{CaCl}_2$  и перегоняли;  $n_D^{20}$  1,416; т. кип. 100°; число омыления 560,3  $\text{mg}$  KOH/g (вычислено 560  $\text{mg}$  KOH/g).

Стирол очищали перегонкой в вакууме,  $n_D^{20}$  1,547. ПБ очищали переосаждением из ацетона в дистиллированную воду, сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса.

ДАК марки ЧХЗ-57, сухой, специальной очистке не подвергали.

Полимеризацию MMA в присутствии ПБ осуществляли при  $60 \pm 0,25^\circ$ , а в отсутствие ПБ при  $80 \pm 0,25^\circ$  в вискозиметре Остwalda, что давало возможность определять вязкость, не прерывая процесса (рис. 1-3). Выход ПММА при полимеризации на воздухе определяли осаждением в этиловый спирт, промывкой до исчезновения запаха MMA и сушикой в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. Для полимеризации MMA в вакууме из мономера удаляли газ замораживанием — размораживанием до прекращения выделения пузырьков растворенного воздуха при  $10^{-1}$  tor.

Распад ПБ в толуоле изучали иодометрическим методом аналогично распаду гидроперекисей ПАА [1]. Бензойную кислоту, выделяющуюся в процессе распада ПБ, определяли титрованием спиртовым раствором NaOH.

Молекулярную массу образцов ПММА определяли вискозиметрически в бензоле при  $35^\circ$  по уравнению  $[\eta] = 1,282 \cdot 10^{-4} M^{0,71}$  [13]. В опытах по оценке С образцы трижды переосаждали из бензола в этанол.

Всесоюзный электротехнический  
институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
7 XII 1973

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. E. Чучин, J. Polymer Sci., 9, A-1, 1605, 1971.
2. A. E. Чучин, В. В. Рожков, Н. П. Гашникова, М. Б. Фромберг, В. С. Афанасьев, Высокомолек. соед., A14, 1350, 1972.
3. И. И. Юкельсон, В. С. Глуховской. Успехи химии, 38, 2155, 1969.
4. Г. С. Колесников, А. Е. Чучин, Б. И. Боев, Высокомолек. соед., 8, 327, 1966.
5. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 173.
6. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, ОНТИ, 1934.
7. J. J. Batten, J. Chem. Soc., 1956, 4687.
8. А. А. Берлин, Г. В. Королев, Л. И. Маконина, О. Г. Сельская, Г. В. Белова, Пласт. массы, 1965, № 12, 8.
9. A. A. Jassin, N. A. Rizk, N. A. Ghanem, Europ. Polymer J., 9, 35, 1973.
10. F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 65, 2324, 1943.
11. A. Streitwieser, J. J. Brauman, Supplemental Tables of Molecular Orbital calculations with C. A. Coulson, A. Streitwieser, Dictionary of  $\pi$ -Electron Calculations, v. II, 1965, p. 186, Pergamon Press.
12. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, «Мир», 1973, стр. 1023.
13. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 325.