

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVIII

1976

№ 6

УДК 541.64:547.538.141

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА,
ИНИЦИИРОВАННАЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ
СЛОЖНЫМИ ЭФИРАМИ α -ОКСИАЛКИЛПЕРЕКИСЕЙ
И ИХ ПЕРЭФИРНЫМИ АНАЛОГАМИ

*О. Н. Романцова, Г. А. Носаев, Н. Н. Чумаченко,
И. Э. Пильдус, А. И. Шрейберт*

Рассмотрены сравнительные результаты полимеризации стирола в присутствии ненасыщенных перекисных соединений алифатического ряда. Установлена взаимосвязь между структурой, термической стабильностью и инициирующей активностью указанных перекисей. Показано, что инициирующая активность их определяется главным образом строением ацильной части соединения. Определены константы и энергия активации инициирования при полимеризации стирола и кинетические кривые изменения молекулярной массы полимера, образующейся в ходе процесса полимеризации.

Изучение полимеризации винильных соединений, инициированной трет.бутиловыми перэфирами, продолжает представлять большой теоретический и практический интерес [1]. Такие перекиси могут применяться как при обычной, так и при привитой полимеризации различных мономеров [2–6].

Представляло интерес исследовать процесс полимеризации стирола в присутствии акриловых, метакриловых и кротоновых эфиров α -оксиалкилперекисей в сравнении с трет.бутиловыми перэфирами этих же кислот. Основная задача настоящей работы — выяснение взаимосвязи между строением, термической стабильностью и инициирующей активностью ненасыщенных перекисей.

Исследуемые непредельные сложные эфиры α -оксиалкилперекисей получены по методике, описанной в работах [7, 8], трет.бутиловые перэфиры этих кислот — по методике [9]. Основные физико-химические свойства и константы термического распада непредельных перекисей представлены в табл. 1. Чистота перекисей — не менее 98%. Концентрационный анализ перэфиров осуществляли иодометрически, а сложных эфиров — полярографически [10].

Кинетику полимеризации стирола до конверсии 12–15% изучали дилатометрическим методом при 90 и 100° и концентрациях инициатора 0,0125–0,05 моль/л [11, 12].

С целью определения изменения молекулярной массы в зависимости от глубины превращения полимеризацию стирола проводили в ампулах. О молекулярной массе полимера судили по характеристической вязкости, которую определяли по методике [13]. Инициирующую активность перэфиров оценивали методом Купера [14], позволяющим путем сравнительно простой математической обработки данных блочной полимеризации стирола в дилатометрах определить скорость полимеризации, константу и энергию активации реакции инициирования.

Константы скорости инициирования k_i рассчитывали по формуле

$$k_i = k(v_i - v_t),$$

где k — константа скорости полимеризации; v_i , v_t — скорости инициированной и термической полимеризации соответственно, моль/л·сек.

Таблица 1

Физико-химические свойства и термическая устойчивость перекисей

Перекись, №	Название перекиси	Физико-химические константы			Результаты термораспада		
		M*	$\frac{n_D^{20}}{d_4^{20}}$	MR _D *	T, °C	K _D ·10 ⁴ , сек ⁻¹	период полупропада, часы
I	1-Акрилоил-1-трет.бутилпероксиэтан	184	1,4211	49,22	120	6,21	3,108
		188	0,9694	49,33	130	21,92	0,878
					140	79,81	0,242
II	1-Метакрилоил-1-трет.бутилпероксиэтан	200	1,4237	53,70	120	7,02	2,747
		202	0,9593	53,95	130	26,04	0,741
					140	91,31	0,211
III	1-Кротоноил-1-трет.бутилпероксиэтан	198	1,4310	54,19	110	15,50	1,245
		202	0,9650	53,95	120	51,80	0,372
					130	157,00	0,122
IV	Трет.бутилперакрилат	139	1,4258	38,21	80	2,56	7,520
		144	0,9580	36,72	90	5,42	3,550
					100	20,09	0,920
V	Трет.бутилперметакрилат	156	1,4296	42,41	80	3,20	6,020
		158	0,9431	41,29	90	10,10	1,900
					100	37,10	0,518
VI	Трет.бутилперкротонат	157	1,4330	43,30	80	0,71	27,100
		158	0,9492	42,29	90	2,47	7,780
					100	9,00	2,140

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

Определенные нами скорости термической полимеризации стирола при 90 и 100° составили $0,271 \cdot 10^{-4}$ и $0,558 \cdot 10^{-4}$ моль/л·сек⁻¹ соответственно. Константу скорости полимеризации находили по формуле

$$k = \frac{k_0}{2k_p^2[M]^2[I]},$$

где k_0 — константа обрыва, k_p — константа роста цепи, $[M]^2$ — концентрация стирола, $[I]$ — концентрация инициатора, моль/л

$$k_0/k_p^2 = 1/(1,74 \cdot 10^5 \cdot e^{-12740/RT})$$

Энергию активации реакции инициирования вычисляли по формуле

$$E_a = \frac{2,3 \cdot RT_1 T_2}{T_2 - T_1}$$

На рис. 1 представлены кинетические кривые начальной стадии полимеризации стирола; скорости ее в присутствии исследуемых соединений при различных температурах приведены в табл. 2. Там же приведены константы инициирования, величины энергий активации инициирования и средние степени полимеризации.

Из рис. 1 и табл. 2 следует, что перекиси I—III являются активными инициаторами полимеризации стирола, как и периферы IV—VI, однако их инициирующая активность ниже, чем у последних, что согласуется с повышенной стойкостью этих соединений к распаду на радикалы (табл. 1). По-видимому, это можно объяснить уменьшением влияния между перекисной и ацильной группами вследствие разъединения их углеродным атомом. Кроме того, прочность перекисных связей у I—III, по сравнению

с IV—VI, повышается за счет усиления их электронной плотности благодаря положительному индукционному эффекту, проявляемому метильной группой у углеродного атома, находящегося в α -положении к перекисной группе. Снижение инициирующей активности в ряду непредельных слож-

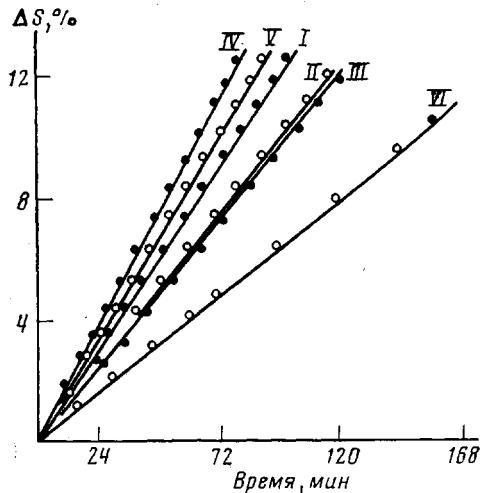


Рис. 1

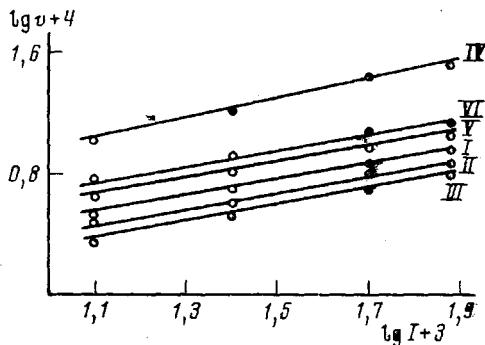


Рис. 2

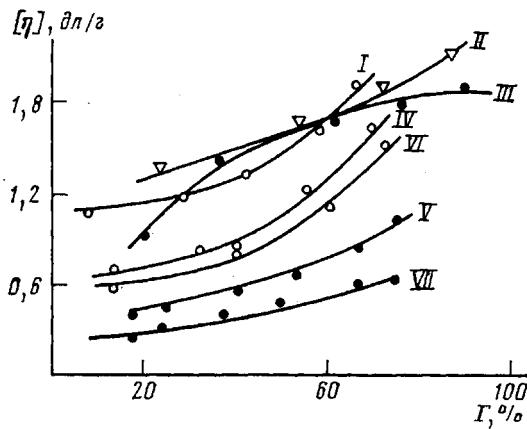


Рис. 3

Рис. 1. Начальная стадия полимеризации стирола, инициированная непредельными перекисями I—VI при 90°; концентрация перекиси — 0,05 моль/л мономера

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации стирола от концентрации инициаторов I—VI при 90°

Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости ПС от глубины превращения Г в присутствии перекисей I—VI и перекиси бензоила VII. Концентрация перекиси — 0,05 моль/л; температура полимеризации 100°; $[\eta]$ — характеристическая вязкость полистирола в бензole при 20°

ных эфиров α -оксиалкилперекисей наблюдается в том же порядке, как и в случае перэфиров, т. е. I>II>III. В то же время снижение термической стабильности соединений I—III характеризуется тем же порядком: I>II>III.

Таким образом, значения констант термического разложения перекисей являются антибатными скоростям инициированной или полимеризации. Установленное явление необычно в связи с принятыми представлениями о механизме инициирования перекисными соединениями. Как следует из рассмотрения структур исследуемых перекисей, при термическом распаде образуются: трет.бутилсильный радикал $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\cdot$, общий для всех соединений, ацильные (у соединений IV—VI) и ацилоксиалкильные (у соединений I—III) радикалы. Учитывая, что в ряду I—III у всех соединений во втором радикале находится одна и та же группировка $-\text{OCH}_2-$, можно полагать, что особенности, наблюдавшиеся при полимери-



зации стирола в присутствии этих перекисей и перэфиров IV—VI, опре-

деляются структурной ацильной части этого радикала. Перекиси I—VI можно назвать бифункциональными соединениями; они содержат двойную ($>\text{C}=\text{C}<$) и перекисную ($-\text{O}-\text{O}-$) связи и поэтому при полимеризации могут вести себя и как инициаторы и как сомономеры. Как в ряду соединений I—III, так и в ряду IV—VI наибольшей инициирующей активностью обладают перекиси, имеющие в своем составе акрилатную группу, наименьшей — перэфиры кротоновой кислоты.

Ранее [15] было также показано, что соединение IV значительно активнее вступает в сополимеризацию с мономерами, чем соединения V и

Таблица 2

Скорости полимеризации стирола, константы инициирования, энергия активации реакции инициирования и средней степени полимеризации в присутствии исследованных непредельных перекисей

Перекись, №	$v \cdot 10^4$, моль/л·сек		$k_i \cdot 10^6$, сек $^{-1}$		$E_{\text{ак}}$, ккал/моль	\bar{P}	
	90°	100°	90°	100°		90°	100°
I	1,92	3,95	7,97	28,8	28,3	2000	1785
II	1,60	3,12	6,54	20,45	26,1	2160	1560
III	1,44	2,89	5,82	16,50	27,2	2905	2350
IV	19,0	40,0	90,0	294,0	29,8	802	420
V	9,55 (80°)	16,40 (90°)	38,40 (80°)	72,00 (90°)	33,0	720 (80°)	322 (90°)
VI	8,95	18,60	42,70	164,0	36,0	835	488

VI. С этим не согласуются значения констант их распада на радикалы. Объяснить наблюдаемый факт, очевидно, можно различной реакционной активностью двойной связи в рассматриваемых перекисных соединениях. В случае перэфиров акриловой кислоты (I—IV) электронная плотность у двойной связи ослаблена вследствие сопряжения с электроотрицательной карбонильной и перекисной группами. Иную картину можно заметить у замещенных перэфиров. В молекуле перэфиров метакриловой кислоты (II, V) поляризующее влияние карбонильной и перекисной групп уравновешивается за счет индукционного эффекта электроположительной метильной группы, повышающей электронную плотность при двойной связи и вызывающей стерические затруднения при полимеризации и сополимеризации таких мономеров. У перекисных эфиров кротоновой кислоты (III и VI) реакционная способность двойной углерод-углеродной связи понижается, так как электронная плотность при ней повышается благодаря метильной группе, находящейся у β -углеродного атома.

Таким образом, распадаясь в той или иной степени на радикалы (в зависимости от структуры), ненасыщенные перэфиры I—VI подвергаются самоинициированной полимеризации, а в присутствии стирола или других мономеров — сополимеризации с ними. В работе [15] было установлено, что перекисные группы в сополимерах IV—VI со стиролом распадаются быстрее, чем в мономерных перэфирах IV—VI и в том же порядке, что и последние, т. е. у акрилатных перекисных сополимеров скорость к распаду выше, чем у метакрилатных и кротоновых. Эти результаты свидетельствуют в свою очередь о правомерности сделанного выше вывода о симбатности инициирующей активности исследуемых перекисных соединений и их термической устойчивости и отсутствии противоречивости с представлениями о механизме инициирования перекисными соединениями.

Изучением зависимости скорости полимеризации стирола от концентрации исследуемых перекисей (рис. 2) установлено, что в интервале кон-

центраций инициатора $12,5-50,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л хорошо выполняется правило квадратного корня.

Как видно из табл. 2, величины энергии активации реакции инициирования сложными эфирами α -оксиалкилперекисей находятся ниже, чем в случае использования перекисей IV—VI. Из этой же таблицы следует, что средние степени полимеризации полимеров, полученных при 100° в присутствии соединений I—III, уменьшаются в том же порядке, что и в случае перекисей, используемых при $90-100^\circ$.

Особый интерес представляло изучение молекулярной массы (характеристической вязкости $[\eta]$) ПС в зависимости от глубины полимеризации в присутствии исследуемых перекисей.

Из рис. 3 видно, что характеристическая вязкость ПС в присутствии соединений I—III повышается непрерывно в течение всего процесса полимеризации, как и в случае перекисей IV—VI. Кинетические кривые роста $[\eta]$ полимера при использовании инициаторов I—III лежат выше кривых, полученных в случае применения перекисей IV—VI, что можно объяснить повышенной термостабильностью I—III.

Увеличение молекулярной массы полимера в ходе полимеризации стирола, инициированной исследуемыми непредельными перекисями, связано, по-видимому, с происходящими при этом вторичными процессами [1].

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
31 V 1973

Волгоградский политехнический институт

ЛИТЕРАТУРА

- Г. А. Носаев, Т. В. Рейзвах, Высокомолек. соед., 6, 2046, 1964.
- А. В. Голубева, Г. А. Носаев, Н. Ф. Усманова, Е. Н. Еремина, К. А. Сивогракова, Пласт. массы, 1961, № 1, 3.
- Г. А. Носаев, Р. Н. Степанова, О. П. Самарина, Пласт. массы, 1961, № 7, 8.
- Г. А. Носаев, Р. Н. Степанова, Пласт. массы, 1963, № 3, 7.
- Г. А. Носаев, О. Н. Романцова, Т. В. Рейзвах, С. В. Кузьмина, Авт. свид. 170675, 1965; Бюлл. изобретений, 1965, № 9.
- Г. А. Носаев, О. Н. Романцова, Пласт. массы, 1970, № 5, 29.
- А. П. Хардин, А. И. Шрейберт, И. Э. Пильдус, Авт. свид. 269161, 1969; Бюлл. изобретений, 1970, № 15.
- А. И. Шрейберт, А. П. Хардин, И. Э. Пильдус, В. И. Ермарченко, Ж. органич. химии, 5, 967, 1971.
- О. Н. Романцова, Г. А. Носаев, С. В. Кузьмина, Авт. свид. 169106, 1964; Бюлл. изобретений, 1965, № 24.
- Ю. К. Гаевский, И. Э. Пильдус, С. Ю. Сизов, Р. П. Соколов, А. И. Шрейберт, Химия и химическая технология, Тр. Волгоградского политехн. ин-та, 1970, стр. 57.
- Г. П. Гладышев, Радикальная полимеризация виниловых соединений, Изд-во АН КазССР, 1964.
- С. Полстейн, Сб. Мономеры, Изд-во иностр. лит., 1952.
- А. И. Шагенштейн, Временные инструкции по методам определения молекулярного веса, Госкомитет Совмина СССР по химии, 1961.
- W. Cooper, J. Chem. Soc., 1951, 3106.
- О. Н. Романцова, Диссертация, 1970.