

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIV

СОЕДИНЕНИЯ

1982

№ 1

УДК 541(127+64):547.538.141

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ И РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА, ИНИЦИИРОВАННОЙ ПЕРОКСИДОМ *o, o'-карбо-трит-* *БУТИЛПЕРОКСИСУКЦИНИЛА*

*Иванчев С. С., Подосенова Н. Г., Коноваленко В. В.,
Кузнецова Т. А., Зотиков Э. Г., Будтов В. П.*

С помощью кинетического метода расчета и ГПХ исследованы особенности полимеризации стирола, инициированной трипероксидом с неэквивалентными по термоустойчивости пероксидными группами. Определены условия максимальной реализации полимеризационно-полирекомбинационного механизма образования макромолекул, приводящего к существенному повышению молекулярной массы образующегося полимера при сохранении высоких скоростей полимеризации.

Радикальная полимеризация, инициированная полифункциональными инициаторами различного строения, как показано в ряде работ последних лет [1–3], имеет ряд преимуществ по сравнению с классическими системами, в которых используются монофункциональные инициаторы. Эти преимущества определяются образованием в ходе полимеризации макрорадикалов или макромолекул, содержащих в своей структуре способные к радикалообразованию пероксидные группы, которые приводят к усложнению механизма образования макромолекул за счет наложения полимеризационно-полирекомбинационного механизма [1]. Этим объясняется возможность существенного повышения молекулярной массы образующихся полимеров при сохранении высоких скоростей полимеризации [1] и простого осуществления синтеза блок-сополимеров различного характера. Недавно предложена количественная теория взаимосвязи кинетических параметров и ММР полимерного продукта для таких полимеризационных систем [3, 4], появились работы по изучению инициирующего действия полифункциональных инициаторов, сочетающих пероксидные группы с азонитрильными [5].

В настоящей статье предпринята попытка выявить с помощью расчетов и с применением метода ГПХ особенности полимеризации стирола на различных стадиях превращения при инициировании процесса одним из доступных полифункциональных инициаторов с различающимися по термоустойчивости пероксидными группами – пероксидом *o,o'-карбо-трит-бутилпероксисукцинила* (ТИЯ) [6, 7].

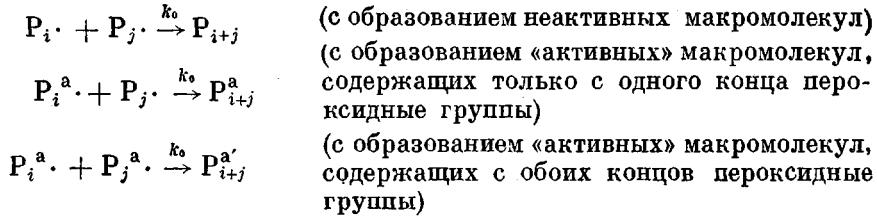
Полимеризацию стирола проводили в растворе в этилбензоле, концентрация мономера 4 моль/л, концентрацию инициатора варьировали в пределах 0,005–0,01 моль/л. Анализ ММР выполнен методом ГПХ на хроматографе «Waters GPC-501». В качестве элюента использован метилэтилкетон, скорость элюирования 1,67·10⁻⁸ м³/с, концентрация пробы 0,5 кг/м³, время ввода 60 с. Колонки были заполнены корасилом типа 3·10⁻⁷ и 5·10⁻⁷ м. Калибровку выполняли с помощью стандартов ПС фирмы «Waters». Расчеты параметров ММР проводили по методике [8], а коррекцию хроматограмм – по методике [9].

Кинетические параметры полимеризации и ММР полимеров были рассчитаны с помощью кинетической схемы с учетом характера инициирующих радикалов и их дальнейшего превращения. Так, реакции инициирования протекают по следующей схеме:

$I \xrightarrow{k_1} 2R\cdot$	(генерирование радикалов при распаде ТПЯ по диацилпероксидным группам)	(1)
$I \xrightarrow{k_2} R'\cdot + R''\cdot$	(генерирование радикалов при распаде ТПЯ по пераэфирным группам)	(2)
$3M \xrightarrow{k_p} M\cdot + M_2\cdot$	(образование радикалов из мономера при термоинициировании полимеризации)	(3)
$P^a' \xrightarrow{k_2} P^a\cdot + R''\cdot$	(генерирование радикалов при распаде молекул «активного» ПС, содержащего две концевые пероксидные группы)	(4)
$P^a \xrightarrow{k_2} P\cdot + R''\cdot$	(генерирование радикалов при распаде молекул «активного» ПС, содержащего одну концевую пероксидную группу)	(5)

Все типы радикалов, присоединяя мономер, превращаются в растущие радикалы. Составляя модель ММР, не принимали во внимание различий в реакционной способности между разными радикалами и допускали, что рост всех цепей характеризуется одинаковыми константами роста k_p .

Реакции обрыва цепи в зависимости от того, содержит они пероксидную группу или нет, могут быть трех видов



Модель полимеризации стирола в присутствии ТПЯ описывается следующей системой уравнений материального баланса:

$$\begin{aligned} \frac{d[M]}{dt} &= -k_p[M][Y]_0 - k_t[M]^2 \\ \frac{d[I]}{dt} &= -(k_1 + k_2)t \\ \frac{d[R\cdot]}{dt} &= 2k_1 f_1 [I] - k_0 [Y]_0 [R\cdot] - k_p [M] [R\cdot] \\ \frac{d[R'\cdot]}{dt} &= k_2 f_2 [I] - k_0 [Y]_0 [R'\cdot] - k_p [M] [R'\cdot] \\ \frac{d[P^{a'}]}{dt} &= k_2 [P^{a'}] + \frac{1}{2} k_0 \sum_{s=1}^{i-1} [P_{i-s}^a\cdot] [P_s^a\cdot] \\ \frac{d[P^a\cdot]}{dt} &= k_2 P^{a'} + k_p [M] \{ [P_{i-1}^a\cdot] - [P_i^a\cdot] \} - k_0 [Y]_0 [P^a\cdot] \quad (i \gg 1) \\ \frac{d[R'']}{dt} &= k_2 f_2 [I] + k_2 \sum_{k=1}^{\infty} \{ [P^{a'}] + [P^a] \} - k_p [M] [R''\cdot] - k_0 [Y]_0 [R''] \\ \frac{d[M\cdot]}{dt} &= k_t [M]^2 \\ \frac{d[P\cdot]}{dt} &= k_2 [P^a] + k_p [M] \{ [P_{i-1}\cdot] - [P_i\cdot] \} - k_0 [Y]_0 [P\cdot] \end{aligned}$$

$$\frac{d[P^a]}{dt} = -k_2[P^a] + \frac{1}{2} k_0 \sum_{s=1}^{i-1} [P_s] [P_{i-s}],$$

$$\frac{d[P_2]}{dt} = \frac{1}{2} k_0 \sum_{s=1}^{i-1} [P_s] [P_{i-s}],$$

где $[Y]_0 = \sum_{k=0}^{\infty} \{[P_k]^a\} + \{[P_k]\}$, f — эффективность инициирования.

Переходя к дифференциальным уравнениям для моментов, получим

$$\frac{dD_r}{dt} = A(2k_1f_1 + k_2f_2)[I] - k_0[Y]_0 D_n + k_2 E_n + k_p[M] \{[D+1]_n - D_n\}$$

$$\frac{dE_n}{dt} = k_2 E_n + \frac{1}{2} k_0 \{D+D\}_n$$

$$\frac{dK'}{dt} = (k_2 f_2 [I] + k_p [M]^2) A + k_2 (E_0 + L_0 + L_n) - k_0 [Y]_0 K'_n + k_p M \{[K'+1]_n - K'_n\}$$

$$\frac{dL}{dt} = -k_2 L_n + \frac{1}{2} k_0 \{D+K'\}_n$$

$$\frac{d[M]_n}{dt} = \frac{1}{2} k_0 \{K' + K'_n\}$$

$$A = \begin{cases} 0 & \text{для } n > 0 \\ 1 & \text{для } n = 0, \end{cases}$$

где $D_n = \sum_{r=0}^{\infty} r^n [P_r]^a$, $E_n = \sum_{r=0}^{\infty} r^n [P_r]^a$,

$$K'_n = \sum_{r=0}^{\infty} r^n [P_r], \quad L_n = \sum_{r=0}^{\infty} r^n [P_r]^a, \quad M'_n = \sum_{r=0}^{\infty} r^n [P_r].$$

При выводе дифференциальных уравнений для моментов были использованы следующие обозначения:

$$\{A+1\}_n = A_n + nA_{n-1} + \frac{n(n-1)}{2!} A_{n-2} + \dots + A_0 \quad (n \geq 1)$$

$$\{A+B\}_n = A_n B_0 + nA_{n-1} B_1 + \frac{n(n-1)}{2!} A_{n-2} B_2 + \dots + A_0 B_n$$

$$\{A+1\}_0 = \frac{1}{2} A_0$$

$$\{A+B\}_0 = \frac{1}{2} A_0 B_0$$

Вышеприведенную схему дифференциальных уравнений, дополненную двумя первыми уравнениями материального баланса, решали численно на ЭВМ по специально составленной программе на алгоритмическом языке ФОРТРАН. Решение проводилось для $n=0, 1, 2, 3$. При решении системы использовали принцип квазистационарности, т. е. производные для D_0 и K'_0 полагали равными нулю, и соответствующие дифференциальные уравнения заменяли алгебраическими. В результате решения системы уравнений получены следующие выражения для скорости полимеризации v , среднечисленной \bar{P}_n , средневесовой \bar{P}_w и z — средней \bar{P}_z степени полимеризации:

$$v = k_p [M] (D_0 + K'_0)$$

$$\bar{P}_n = (E_1 + L_1 + M'_1 + D_1) / (E_0 + L_0 + M'_0 + D_0)$$

$$\bar{P}_w = (E_2 + L_2 + M_2' + D_2) / (E_1 + L_1 + M_1' + D_1)$$

$$\bar{P}_z = (E_3 + L_3 + M_3' + D_3) / (E_2 + L_2 + M_2' + D_2)$$

При расчетах степени превращения мономера в полимер x , \bar{P}_n и \bar{P}_w использовали следующие значения констант скоростей элементарных реакций: $k_1 = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, $k_p = 583 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_o = 1,2 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [10]. Полимеризация стирола в присутствии ТПЯ была сопоставлена с аналогичной полимеризацией в присутствии смеси монофункциональных пероксидов — лаурилпероксида (ЛП) и трет-бутилпербензоата (ТБПБ). Такое сопоставление позволяет подчеркнуть влияние полимеризационно-полирекомбинационного механизма образования макромолекул на полимеризацию. В случае смеси ЛП — ТБПБ для k_1 использованы значения константы скорости разложения монопероксида, так как используемые пероксиды монофункциональны. Расчет при этом выполнялся в два этапа. На первом этапе (до $x=0,3$) x , \bar{P}_n и \bar{P}_w рассчитаны для полимеризации, где в качестве инициатора используется ЛП, а на втором (при $x>0,3$) — для процесса, где применяется ТБПБ. Выбор такого критического значения конверсии обусловлен тем, что до 30%-ного превращения полимеризация стирола в рассматриваемых условиях инициируется в основном ЛП; в дальнейшем

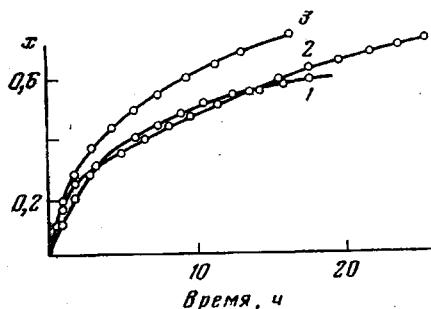


Рис. 1

Рис. 1. Кривые накопления полимера при полимеризации стирола в присутствии ТПЯ (1 и 3) и смеси ЛП — ТБПБ (2): 1 — [ТПЯ] = 0,005; 2 — [ЛП] = 0,005 и [ТБПБ] = 0,01; 3 — [ТПЯ] = 0,01 моль/л, 90°. Точки здесь и на рис. 2 — экспериментальные данные, сплошные линии — расчетные кривые

Рис. 2. Зависимости \bar{P}_w (1–3) и \bar{P}_n (4–6) от конверсии в процессе полимеризации стирола при 90° в присутствии ТПЯ (1, 3, 4, 6) и смеси ЛП — ТБПБ (2, 5). Концентрация инициаторов: 1, 4 — [ТПЯ] = 0,005; 3, 6 — [ТПЯ] = 0,01, 2, 5 — [ЛП] = 0,005 и [ТБПБ] = 0,01 моль/л

вследствие исчерпания ЛП инициирование осуществляется за счет разложения ТБПБ.

Из данных, представленных на рис. 1 и 2, видно, что расчетные и экспериментальные зависимости конверсия — время, \bar{P}_n — x и \bar{P}_w — x хорошо совпадают. Следовательно, представленная модель позволяет надежно рассчитывать моменты ММР разной степени усреднения.

Сравнение характера расчетных кривых при полимеризации стирола в присутствии ТПЯ и смеси ЛП — ТБПБ показывает, что кинетические кривые накопления полимера в изученной области конверсии при одинаковой концентрации активного кислорода совпадают (рис. 1). Характер же зависимостей \bar{P}_n — x и \bar{P}_w — x , как и следовало ожидать, отличается как по форме, так и количественно. Для смеси ЛП — ТБПБ характерна форма кривой с насыщением при $x \geq 0,4$, в то время как на кривых в присутствии ТПЯ именно в этой области наблюдается значительный рост значений \bar{P}_n и особенно \bar{P}_w .

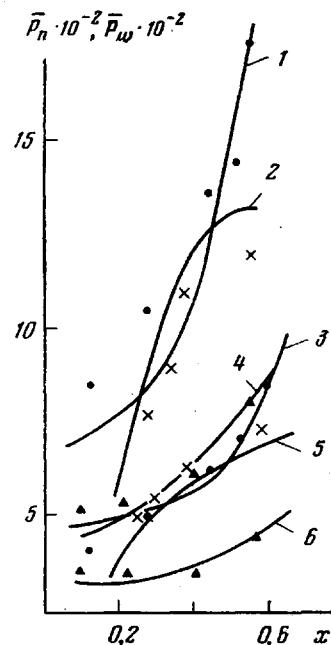


Рис. 2

Тип кривой с насыщением вполне объясним в рамках классической теории радикальной полимеризации. Рост значений \bar{P}_n и \bar{P}_w на первых стадиях связан с убылью легко разлагающегося ЛП, распад которого в этот период определяет скорость инициирования. С уменьшением концентрации ЛП уменьшается скорость образования радикалов. В соответствии с этим следует ожидать увеличения степени полимеризации. При $x \geq 0,3$, когда инициирование определяется распадом ТБПБ, скорость генерирования радикалов меняется незначительно, но уменьшение концентрации мономера должно приводить к снижению степени полимеризации. Вот почему в результате нами было зафиксировано замедление роста

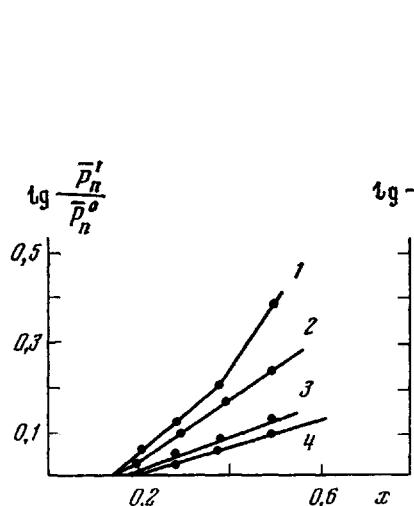


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $\lg \bar{P}_n'/\bar{P}_n^0$ (1, 3) и $\lg \bar{P}_w'/\bar{P}_w^0$ (2, 4) от степени превращения мономера в полимер при 90° и концентрации ТПЯ 0,01 (1, 2) и 0,005 моль/л (3, 4). \bar{P}_n' и \bar{P}_w' – степени полимеризации при соответствующей конверсии, \bar{P}_n^0 и \bar{P}_w^0 – степени полимеризации при $x=0,1$

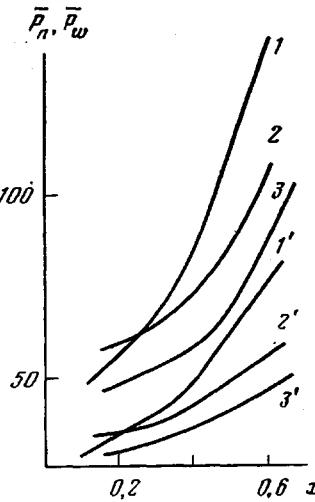


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость P_w (1–3) и P_n (1'–3') от степени превращения мономера в полимер при следующих соотношениях термоустойчивости пероксидных групп: 1) $k_1=k_2$; 2) $k_1 < k_2$; 3) $k_1 > k_2$

\bar{P}_n и \bar{P}_w . При полимеризации стирола в присутствии ТПЯ при $x > 0,3$ проявляется инициирующее действие «активного» ПС, вследствие чего происходит увеличение \bar{P}_n и \bar{P}_w .

Необходимо отметить, что увеличение концентрации ТПЯ в 2 раза при прочих равных условиях значительно ослабляет рост \bar{P}_n и \bar{P}_w при $x \geq 0,4$ (рис. 3), в то время как скорость полимеризации изменяется незначительно (рис. 1). Можно полагать, что существует определенный интервал концентраций ТПЯ, при которых использование данного инициатора обеспечивает максимальный эффект увеличения степени полимеризации.

Для установления корреляции между свойствами полифункционального инициатора и ММР продукта полимеризации проведен модельный эксперимент, заключающийся в расчете значений \bar{P}_n и \bar{P}_w при разных соотношениях термостабильности пероксидных групп в инициаторах. На рис. 4 приведены рассчитанные зависимости \bar{P}_n и \bar{P}_w от x для следующих соотношений термостабильности пероксидных групп: 1) термостабильность пероксидных групп одинакова, значения k_1 и k_2 были взяты равными $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$; 2) термостабильность пероксидных групп разная, значения k_1 и k_2 были взяты равными $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. При этом возможны два варианта: а) $k_1 < k_2$ и б) $k_1 > k_2$.

При расчете параметров ММР большое значение имеет концентрация первичных радикалов, образующихся при распаде пероксидных групп. С целью сохранить ее на сопоставимом уровне в случае 2б исходная концентрация инициатора была увеличена вдвое, так как рассматриваемый в данной работе тип инициатора содержит одну пероксидную группу, рас-

падающуюся с константой скорости k_1 , и две пероксидные группы, распадающиеся с константой скорости k_2 .

Наибольшее увеличение степени полимеризации следовало ожидать при использовании полифункционального инициатора с неэквивалентными по термоустойчивости пероксидными группами. Однако расчет показывает, что при полимеризации в изотермических условиях, когда преимущественно разлагаются лабильные пероксидные группы, степень полимеризации в случае 2 может увеличиться всего лишь в 2 раза (рис. 4 и 5). Это связано с тем, что стабильные пероксидные группы, определяющие

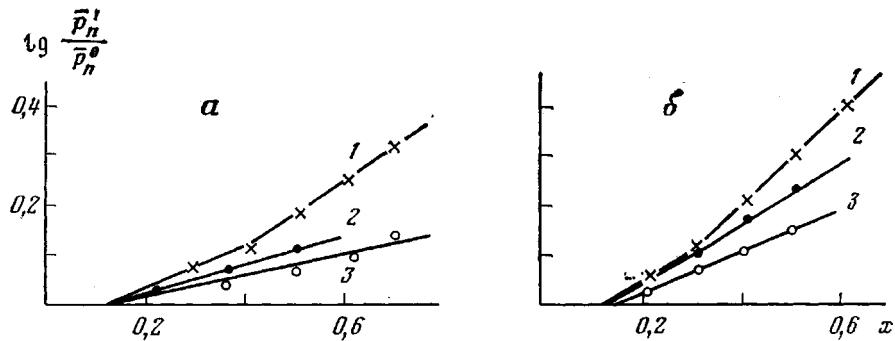


Рис. 5. Зависимость $\lg \bar{P}_n' / \bar{P}_n^0$ от степени превращения мономера в полимер при концентрации инициатора 0,01 (а) и 0,005 моль/л (б). Соотношения термоустойчивости пероксидных групп: 1 — $k_1 = k_2$; 2 — $k_1 > k_2$; 3 — $k_1 < k_2$ (\bar{P}_n' и \bar{P}_n^0 означают то же, что и на рис. 4)

реализацию полимеризационно-полирекомбинационного механизма образования макромолекул, успевают разложитьсь не более чем на 10%.

Изменение концентрации инициатора в модельном эксперименте, так же как и на практике в случае использования ТПЯ, не приводит к изменению характера зависимости степени полимеризации от конверсии, но количественно большее увеличение степени полимеризации следует ожидать при концентрации инициатора 0,005 моль/л.

Таким образом, необходимость подбора концентраций инициатора и соответствующего температурного режима в случае применения полифункциональных инициаторов с неэквивалентными по термоустойчивости инициирующими группами следует учитывать при оптимизации процессов получения полимеров. Для максимальной реализации полимеризационно-полирекомбинационного механизма образования макромолекул целесообразно использовать трипероксиды именно с центральной лабильной и боковыми стабильными инициирующими группами, а полимеризацию проводить в переменном температурном режиме, благоприятном для распада всех пероксидных групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванчев С. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 1923.
2. Кучанов С. И., Иванова Н. Г., Иванчев С. С. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 8, с. 1870.
3. Иванов В. А., Кучанов С. И., Иванчев С. С. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 8, с. 1684.
4. Иванова Н. Г., Иванчев С. С., Домарева Н. М. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2788.
5. Piirma J., Chou L. P. H. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 24, № 9, p. 2051.
6. Иванчев С. С., Коноваленко В. В., Артым И. И., Ковбуз М. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, № 5, с. 1148.
7. Ковбуз М. А., Артым И. И., Иванчев С. С., Горбачевская К. Р. Ж. органич. химии, 1977, т. 13, № 2, с. 324.
8. Будтов В. П., Подосенова Н. Г., Зотиков Э. Г., Беляев В. М., Кислов Е. Н., Джалиловшили Ю. М. Пласт. массы, 1975, № 2, с. 33.
9. Кислов Е. Н., Зотиков Э. Г., Подосенова Н. Г., Пономарева Е. Л., Будтов В. П. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 1910.

10. Толпыгина Т. А., Галибей В. И., Иванчев С. С. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 5, с. 1027; Антоновский В. Л. Органические перекисные инициаторы. М.: Химия, 1972, с. 242.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
28.VIII.1980

**STUDY OF KINETIC FEATURES OF RADICAL POLYMERIZATION
OF STYRENE INITIATED BY *o, o'-CARBO-tert-*
*BUTYLPEROXYSUCCINYL PEROXIDE***

*Ivantchev S. S., Podosenova N. G., Konovalenko V. V.,
Kuznetsova T. A., Zotikov E. G., Budtor V. P.*

S u m m a r y

The features of styrene polymerization initiated by triperoxide with non-equivalent towards the thermal action peroxide groups have been studied using kinetic calculation and GPC method. The conditions of maximum realization of polymerization-poly-recombination mechanism of macromolecules formation resulting in essential increase of molecular mass of polymer product with maintaining of high polymerization rates are determined.