

УДК 541.64:547(315+538.141)

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И ИЗОПРЕНА, ИНИЦИИРОВАННАЯ  
ОЛИГОПЕРОКСИДАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ПЕРЭФИРНЫЕ  
И ДИАЦИЛЬНЫЕ ПЕРОКСИДНЫЕ ГРУППЫ**

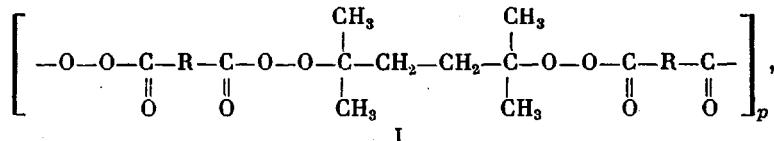
*Иванчев С. С., Уварова Л. Р., Матвеенцева М. С.,  
Зяльков И. П.*

Изучена полимеризация стирола и изопрена в присутствии олигопероксидов с перэфирными и диацильными пероксидными группами в интервале температур 60–80°. Установлена зависимость скорости полимеризации от структуры олигопероксидов. Показана возможность образования реакционноспособных полимеров с перэфирными группами внутри макроцепи. Определены оптимальные условия получения полимеров с перэфирными группами. Установлено, что использование исследуемых олигопероксидов в процессах полимеризации в изученном интервале температур обеспечивает сохранение значительного количества перэфирных групп в реакционноспособных полимерах при достаточно высокой степени конверсии мономера.

К настоящему времени довольно широко исследованы в процессах полимеризации олигопероксиды, содержащие либо одинаковые, либо различающиеся по термоустойчивости пероксидные группы диацильной природы [1–3]. Основной особенностью механизма полимеризации в присутствии таких инициаторов является образование реакционноспособных полимеров с диацильными пероксидными группами в основной цепи, которые в дальнейшем могут превращаться в макрорадикалы, способные к продолжению полимеризации [4]. Однако несмотря на определенное различие в термоустойчивости пероксидных групп, в силу их диацильного характера резко ограничен температурный интервал использования указанных олигопероксидов для синтеза реакционноспособных полимеров с пероксидными группами внутри макроцепи. Следствием этого является трудность получения реакционноспособных полимеров с высоким выходом при одновременном сохранении значительного количества пероксидных групп в основной цепи.

Олигопероксиды, содержащие одновременно перэфирные и диацильные пероксидные группы, позволяющие также получать реакционноспособные полимеры, не исследованы в этом аспекте. Отличительной особенностью таких олигопероксидных инициаторов является сочетание в них разнотипных по природе пероксидных групп, значительно отличающихся по скорости термического разложения.

Цель настоящей работы — изучение полимеризации стирола и изопрена в присутствии олигопероксидов с перэфирными и диацильными пероксидными группами, полученных и описанных ранее [5, 6]. Были исследованы следующие олигопероксиды:



где  $R = o-C_6H_4$ ,  $\bar{M}_n = 1570$ ,  $\bar{p} = 3$ .

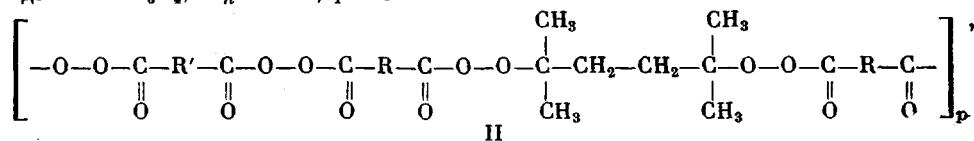


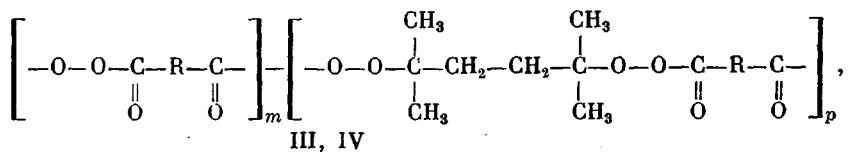
Таблица 1

## Полимеризация стирола в массе, инициированная олигопероксидами с перэфирными и диацильными пероксидными группами

| Соединение | $c_{\text{ПЭ}}$               | $c_{\text{Д}}$                | Время, мин | $T^{\circ}$ | Конверсия, % | $v_{\text{П}} \cdot 10^4$ , моль/л·с | $k_{\text{И}} \cdot 10^4$ , $\text{с}^{-1}$ | $v_{\text{И}} \cdot 10^4$ , моль/л·с | $E_{\text{П}}$ , кДж/моль | $E_{\text{И}}$ , кДж/моль | $\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$ | $\Omega_{\text{акт}}$ , % | $z$ |
|------------|-------------------------------|-------------------------------|------------|-------------|--------------|--------------------------------------|---|--------------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-----|
|            | моль $\Omega_{\text{акт}}$ /л | моль $\Omega_{\text{акт}}$ /л |            |             |              |                                      |   |                                      |                           |                           |                           |                           |     |
| II         | 0,017                         | 0,007                         | 230        | 60          | 3,6          | 0,236                                | 0,75  | 3,07                                 | —                         | —                         | 160                       | 0,140                     | 14  |
|            |                               |                               | 180        | 70          | 5,9          | 0,483                                | 1,80  | 6,44                                 | 81,4                      | 107,9                     | 156                       | 0,120                     | 12  |
|            |                               |                               | 73         | 80          | 6,2          | 1,27                                 | —   | —                                    | —                         | —                         | —                         | —                         | —   |
| III        | 0,020                         | 0,004                         | 450        | 60          | 6,3          | 0,192                                | 0,86  | 2,00                                 | —                         | —                         | 334                       | 0,069                     | 14  |
|            |                               |                               | 175        | 70          | 6,1          | 0,505                                | 3,44  | 8,96                                 | 95,7                      | 137,2                     | 232                       | 0,098                     | 14  |
|            |                               |                               | 68         | 80          | 6,0          | 1,37                                 | 15,40                                       | 13,90                                | —                         | —                         | 205                       | 0,110                     | 14  |
| IV         | 0,011                         | 0,013                         | 160        | 60          | 4,8          | 0,418                                | 1,25  | 3,78                                 | —                         | —                         | 230                       | 0,090                     | 13  |
|            |                               |                               | 120        | 70          | 9,8          | 1,24                                 | 6,40  | 15,90                                | 95,7                      | 137,2                     | 162                       | 0,090                     | 9   |
|            |                               |                               | 55         | 80          | 10,4         | 2,91                                 | 21,30                                       | 46,60                                | —                         | —                         | 130                       | 0,096                     | 8   |
|            | 0,023                         | 0,027                         | 98         | 70          | 11,3         | 1,79                                 | —   | 6,41                                 | —                         | —                         | 135                       | 0,167                     | 14  |
|            | 0,035                         | 0,040                         | 78         | 70          | 11,3         | 2,28                                 | —   | 7,02                                 | —                         | —                         | 93                        | 0,254                     | 15  |
|            | 0,047                         | 0,053                         | 67         | 70          | 10,5         | 2,60                                 | —   | 6,90                                 | —                         | —                         | 71                        | 0,369                     | 16  |

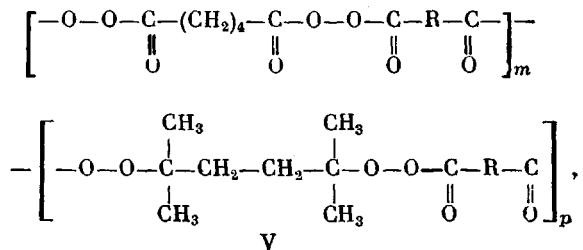
Примечание.  $c_{\text{Д}}$  и  $c_{\text{ПЭ}}$  — концентрация диацильных и перэфирных пероксидных групп соответственно;  $z$  — количество пероксидных групп, приходящихся на одну макромолекулу.

где  $R=o\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $R'=(\text{CH}_2)_4$ ,  $\bar{M}_n = 1760$ ,  $\bar{p} = 3$ .



где  $R=(\text{CH}_2)_4$ ,  $\bar{M}_n = 1090$ ,  $\bar{m} = 1$ ,  $\bar{p} = 3$  (III);

$R=(\text{CH}_2)_8$ ,  $\bar{M}_n = 1470$ ,  $\bar{m} = 4$ ,  $\bar{p} = 2$  (IV).



где  $R=(\text{CH}_2)_7$ ,  $\bar{M}_n = 2300$ ,  $\bar{m} = 3$ ,  $\bar{p} = 4$ .

Мономеры и растворители, используемые в опытах, очищали по общепринятым методикам.

Кинетику полимеризации стирола изучали дилатометрическим методом при 60, 70 и 80° до 5–10%-ного превращения в атмосфере азота. Концентрацию инициатора варьировали в пределах 0,025–0,100 моль Оакт./л. Обработку экспериментальных данных проводили как в работе [7]. Полимеризацию стирола до более глубоких степеней превращения и полимеризацию изопропена осуществляли в запаянных ампулах в атмосфере азота. ММ трижды переосажденных образцов ПС определяли вискозиметрически и рассчитывали согласно работе [7]; ММ образцов полизопрена определяли методом измерения тепловых эффектов конденсации [8]. Содержание активного кислорода и пероксидных групп в образцах полимеров определяли по методике [9], используя для разложения перэфириных групп уксусную кислоту с 0,002% хлорного железа.

ИК-спектры образцов полимеров регистрировали на спектрофотометре UR-20 в растворе в хлористом метилене ( $c=50$  мг/мл,  $d=1$  мм).

Результаты исследования полимеризации стирола в присутствии указанных выше олигопероксидов приведены в табл. 1. Как видно, скорость полимеризации, инициированной олигопероксидами одной структуры IV или двумя близкими структурами III и IV, возрастает с увеличением концентрации диацильных пероксидных групп  $c_d$ . В то же время скорости по-

Таблица 2

Полимеризация стирола в присутствии олигопероксида IV при 80°  
(Концентрация 0,024 моль Оакт./л)

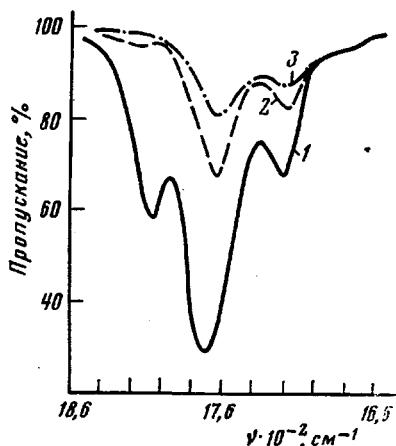
| Образец, № | Время полимеризации, ч | Конверсия стирола, % | $[\eta]$ , дл/г | $\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$ | Оакт., % | $z$ |
|------------|------------------------|----------------------|-----------------|---------------------------|----------|-----|
| 1          | 0,9                    | 10,5                 | 0,83            | 138                       | 0,096    | 8   |
| 2          | 3,5                    | 24                   | 1,15            | 216                       | 0,038    | 5   |
| 3          | 6,0                    | 42                   | 1,36            | 270                       | 0,030    | 5   |
| 4          | 9,0                    | 50                   | 1,45            | 296                       | 0,023    | 4   |
| 5          | 17,5                   | 84                   | 2,18            | 518                       | —        | —   |
| 6          | 27,0                   | 93                   | 2,35            | 574                       | —        | —   |
| 7          | 39,0                   | 100                  | 2,44            | 604                       | —        | —   |

Примечание. Активный кислород в образцах 5–7 не определяли из-за высоких ММ и соответственно из-за малой точности.

лимеризации в присутствии олигопероксидов различной структуры (II и III) практически не отличаются, хотя  $c_d$  у олигопероксида II в ~2 раза больше, чем у олигопероксида III. При этом можно отметить, что величины энергии активации полимеризации  $E_a$  и инициирования  $E_i$  имеют значения, близкие к значениям соответствующих параметров для диацильныхmono-, ди- и олигопероксидов. Все это дает основание полагать, что инициирование полимеризации олигопероксидами с перэфирными и диацильными пероксидными группами на ранних стадиях в интервале температур 60–80° осуществляется первичными радикалами, образующимися преимущественно в результате термического разложения диацильных пероксидных групп. Таким образом, из полученных данных по инициированию полимеризации исследуемыми олигопероксидами видно, что скорость процесса на начальной стадии в указанных условиях зависит как от структуры олигопероксидов, так и от концентрации диацильных пероксидных групп, входящих в олигопероксид.

Нами проведено ИК-спектроскопическое изучение образцов ПС, полученных полимеризацией стирола при 80° до различных степеней конверсии в присутствии олигопероксида IV (рисунок). Как видно из рисунка, через 54 мин от начала полимеризации (спектр 1) в ИК-спектре еще наблюдаются полосы, характерные как для диацильных пероксидных

ИК-спектры образцов ПС различной степени конверсии, полученных полимеризацией стирола в присутствии олигопероксида IV: 1 – 10%, 54 мин; 2 – 24%, 3,5 ч; 3 – 84%, 17,5 ч



(1809, 1770 см<sup>-1</sup>), так и для перэфирных (1770 см<sup>-1</sup>) групп. Их общее количество равно восьми (табл. 2). В полимере, выделенном через 3,5 ч (спектр 2), содержатся только перэфирные группы, количество которых равно пяти. При данных условиях перэфирные группы сохраняются в основной цепи полимера и через 17,5 ч от начала полимеризации (спектр 3), что свидетельствует об их стабильности.

Полученные данные позволили нам найти оптимальные условия получения полимеров с перэфирными группами. Время полимеризации, за которое практически расходуются все диацильные пероксидные группы, приблизительно равно периоду полураспада соответствующих диацильных пероксидных групп, найденному из величины константы скорости термического разложения диацильных пероксидных групп, определенных в хлорбензоле.

Кроме того, следует отметить, что для получения полимеров с большим содержанием перэфирных групп внутри макроцепи следует использовать олигомерный инициатор с большей долей перэфирных групп. При проведении полимеризации после израсходования диацильных пероксидных групп (табл. 2) наблюдается непрерывный рост характеристической вязкости и соответственно ММ полимера, что обусловлено уже инициированием полимеризации перэфирными группами, находящимися в макромолекуле.

Особенности инициирования полимеризации олигопероксидами с разно- типными по природе пероксидными группами наиболее полно были ис- пользованы при инициировании ими полимеризации дивинильных моно- меров, в частности изопрена, характеризующегося пониженной способ-ностью к инициированной радикальной полимеризации. Результаты по- лимеризации изопрена в присутствии ряда олигопероксидов приведены в табл. 3. Как видно, содержание перэфирных групп в полученных образ-

Таблица 3

**Полимеризация изопрена в растворе в толуоле в присутствии олигопероксидов, содержащих перэфирные и диацильные пероксидные группы**

| Образец, № | Соединение | $\bar{m}$ | $\bar{p}$ | Количе-ство перокси-да, вес. % * | T° | Время полимери-зации, ч | Кон-вер-сия, % | $\bar{M}_n \cdot 10^{-2}$ | Оакт в поли-изопрене, % | z    |
|------------|------------|-----------|-----------|----------------------------------|----|-------------------------|----------------|---------------------------|-------------------------|------|
| 1          | I          | —         | 3         | 5                                | 80 | 32                      | 20             | 246                       | 0,54                    | 8,3  |
| 2          | II         | —         | 3         | 5                                | 80 | 32                      | 25             | 270                       | 0,36                    | 6,1  |
| 3          | IV         | 8         | 5         | 0,8                              | 70 | 70                      | 12             | 340                       | 0,20                    | 4,2  |
| 4          | IV         | 3         | 5         | 3                                | 70 | 100                     | 28             | 345                       | 0,29                    | 6,0  |
| 5          | IV         | 8         | 5         | 5                                | 70 | 94                      | 42             | 315                       | 0,52                    | 10,0 |
| 6          | IV         | 8         | 5         | 5                                | 80 | 33,5                    | 35             | 290                       | 0,68                    | 12,3 |
| 7          | V          | 3         | 4         | 5                                | 70 | 36                      | 22             | 305                       | 0,35                    | 6,7  |
| 8          | V          | 3         | 4         | 5                                | 70 | 60                      | 36             | 255                       | 0,67                    | 10,7 |
| 9          | V          | 3         | 4         | 5                                | 80 | 17                      | 25             | 400                       | 0,81                    | 20,3 |
| 10 **      | V          | 3         | 4         | 5                                | 70 | 60                      | 24             | 218                       | 0,75                    | 10,2 |

\* В расчете на мономер.

\*\* В качестве растворителя использовали ацетон.

цах полизопрена остается значительным, несмотря на длительность полимеризации. В то же время повышение температуры полимеризации позволяет резко сократить время реакции при одновременном сохранении количества перэфирных групп и степени конверсии, что практически невозможно осуществить при использовании олигопероксидов, содержащих диацильные пероксидные группы различной термоустойчивости [10]. При этом ММ образцов полизопрена в 2–2,5 раза превышают ММ полизопрена, полученного в аналогичных условиях с монопероксидами [11].

Таким образом, при исследовании инициирующей активности нового типа олигопероксидов с перэфирными и диацильными пероксидными группами в области температур 60–80° показано, что инициирование полимеризации происходит радикалами, образующимися при распаде диацильных пероксидных групп. В результате образуются реакционноспособные полимеры с перэфирными группами внутри макроцепи. Именно благодаря содержанию в олигомолекуле разнотипных по природе пероксидных групп, которые сильно отличаются по своей термической активности, значительно расширяется температурный интервал использования исследуемых инициаторов. Кроме того, использование таких олигопероксидов позволяет обеспечить максимально высокую степень конверсии мономера с сохранением значительного количества перэфирных групп в полимере.

Реакционноспособные полимеры или олигомеры с пероксидными группами внутри макроцепи (в данном случае с перэфирными группами) легко могут быть использованы при получении блок-сополимеров [4].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Woodward Q. E., Smets A. J. J. Polymer Sci., 1955, v. 17, № 83, p. 51.
2. Цветков Н. С., Марковская Р. Ф. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 11, с. 2051.
3. Иванчев С. С., Жеребин Ю. Л. Докл. АН СССР, 1973, т. 208, № 3, с. 660.
4. Иванчев С. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 1923.
5. Былина Г. С., Уварова Л. Р. Ж. орган. химии, 1975, т. 11, вып. 2, с. 2503.
6. Уварова Л. Р., Матвеенцева М. С., Зяльков И. П., Зубарева М. М., Абрамов А. Ф. Вестник Белорусск. ун-та. Сер. II, 1981, № 1, с. 5.
7. Mayo F. R., Greeg R. A., Matheson M. S. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, № 8, p. 1691.
8. Бегли Е. Ю., Новиков Д. Д., Энтелис С. Г. В кн.: Новое в методах исследования полимеров/Под ред. Роговина З. А., Зубова В. П. М.: Мир, 1968, с. 55.
9. Былина Г. С., Матвеенцева М. С., Ольдекоп Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 4, с. 284.
10. Иванчев С. С., Жеребин Ю. Л., Кузнецов В. И., Деркач Ю. И. А. с. 359251 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1972, № 35, с. 53.
11. Пронин Б. Н., Баранцевич Е. Н., Шумный Л. В., Иванчев С. С. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, с. 1615.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Научно-исследовательский институт  
прикладных физических проблем  
им. А. Н. Севченко

Поступила в редакцию  
23.II.1982

## POLYMERIZATION OF STYRENE AND ISOPRENE INITIATED BY OLIGOPEROXIDES CONTAINING PERESTER AND DIACYL PEROXIDE GROUPS

*Ivanchev S. S., Uvarova L. R., Matveenцева M. S.,  
Zyat'kov I. P.*

### Summary

The polymerization of styrene and isoprene in the presence of oligoperoxides with perester and diacyl peroxide groups has been studied in the 60-80° temperature range. The dependence of the rate of polymerization on the structure of oligoperoxides was found. The possibility of formation of reactive polymers with perester groups in the macrochain was shown. The optimal conditions of synthesis of polymers with perester groups were determined. The application of oligoperoxides in polymerization processes in the studied temperature range was found to provide the conservation of significant amount of perester groups in reactive polymers up to rather high degree of conversion of the monomer.