

УДК 541.64 : 547.538.141

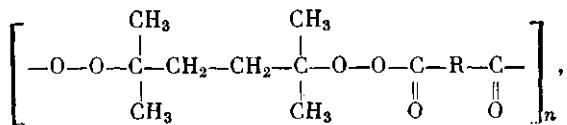
С. С. Иванчев, В. А. Семенова, М. С. Матвеенцева,
Д. И. Сагайдак

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ИНИЦИИРОВАННАЯ ОЛИГОМЕРНЫМИ ПЕРЭФИРАМИ

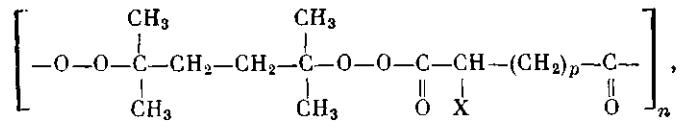
Изучена полимеризация стирола и метилметакрилата в массе и в растворе, инициированная олигоперэфирами с одинаковыми или различающимися по термоустойчивости перэфирными группами. Выявлены кинетические особенности иницирования полимеризации олигоперэфирными с неравноценными перэфирными группами и подтвержден полимеризационно-полирекомбинационный механизм образования макромолекул. Определены оптимальные условия получения реакционноспособных полимеров с перэфирными группами внутри макроцепи.

Ранее показано [1–4], что олигомерные пероксиды являются эффективными инициаторами радикальной полимеризации, могут использоватьсь при получении реакционноспособных олигомеров и полимеров, при модификации полимерных систем. Были описаны системы с одинаковыми или различающимися по термоустойчивости диацильными пероксидными группами, диацильными и перэфирными группами. Олигопероксиды, содержащие перэфирные группы, одинаковые или различающиеся по скорости термического разложения, не исследованы в процессах полимеризации. Между тем использование их в качестве инициаторов полимеризации позволило бы значительно расширить или повысить температурный интервал полимеризации и при увеличении скорости полимеризационного процесса получать реакционноспособные полимеры с высоким выходом при одновременном содержании значительного числа пероксидных групп в основной цепи. Такие полимеры способны к структурированию, удобны для получения блок-сополимеров и различных полимерных композиций.

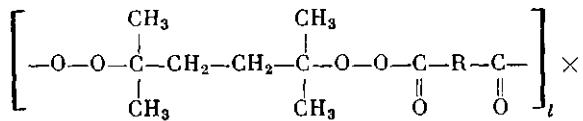
В настоящей работе исследована полимеризация стирола и ММА, инициированная следующими олигоперэфирами с одинаковыми или различающимися по термоустойчивости перэфирными группами, полученными ранее [5, 6] :

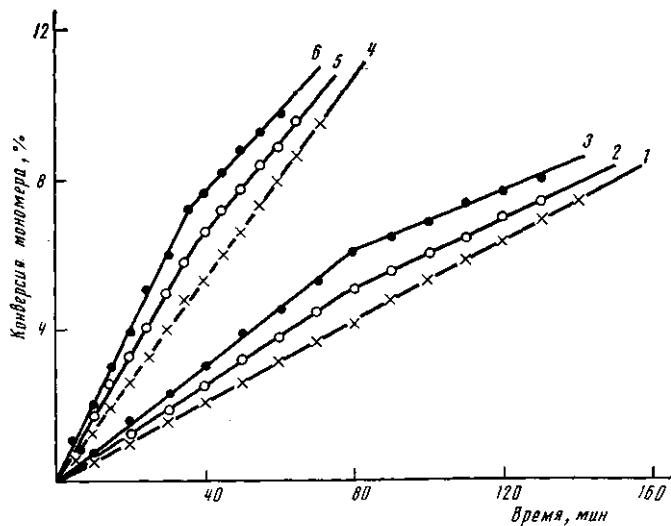


где $\text{R} = (\text{CH}_2)_7$, (I), $(\text{CH}_2)_8$ (II), $n\text{-C}_6\text{H}_4$ (III); $n=5-9$;

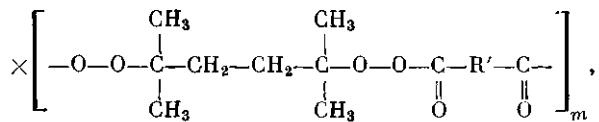


где $\text{X}=\text{Br}$, $p=2$, $n=4$ (IV); $\text{X}=\text{Br}$, $p=7$, $n=4$ (V);





Кинетические кривые полимеризации стирола в присутствии олигоперэфиров I (1, 4), VI (2, 5) и IV (3, 6). $c=0,01$ моль Оакт/л, $T=353$ (1-3) и 363 К (4-6)



где $\text{R}=(\text{CH}_2)_2$, $\text{R}'=\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$, $l=2$, $m=2$ (VI).

Мономеры и растворители, используемые в опытах, очищали по известным методикам. Кинетику полимеризации стирола и MMA изучали дилатометрическим методом при 353 - 373 К в атмосфере азота до 5 - 10% -ного превращения. Полимеризацию мономеров до более глубоких степеней превращения проводили в защищенных ампулах в атмосфере азота. Характеристическую вязкость трижды переосажденных образцов полимеров определяли вискозиметрически и ММ рассчитывали с использованием данных работы [7]. Содержание активного кислорода и перэфирных групп в образцах полимеров находили аналогично методике [8], используя для разложения перэфирных групп уксусную кислоту с $0,002\%$ хлорного железа. ИК-спектры образцов полимеров регистрировали на спектрофотометре UR-20 в растворе хлористого метилена ($c=50$ мг/мл, $d=1$ мм).

Данные по кинетике полимеризации стирола, инициированной олигоперэфирами I, II, IV, V и VI, приведены на рисунке и в табл. 1. Как видно из рисунка (кривые 1 и 4), для олигоперэфира I до 10% полимеризации наблюдается обычная прямолинейная зависимость. В случае олигоперэфиров IV и VI при глубине полимеризации более 5% на кривых накопления полимеров наблюдается излом (рисунок, кривые 3, 6 и 2, 5 соответственно). Указанный излом является следствием различной термоста-

Таблица 1
Полимеризация стирола в массе, инициирования олигоперэфирами

Олиго-перэфир	c , моль Оакт/л	T , К	Время, мин	Конверсия, стирола, %	$v_{\pi} \cdot 10^4$, моль/л·с	E_{π} , кДж/моль	$\sigma_{\text{акт.}}$ %	$M_{\eta} \cdot 10^{-3}$	z
II	0,01	353	185	10,1	0,793	—	0,14	242	20
	0,01	363	71	10,0	1,910	97,8	0,071	174	18
	0,01	373	35	10,1	4,590	—	0,073	131	6
V	0,01	353	132	9,3	1,050	—	0,066	105	4
	0,01	363	61	10,7	2,520	96,0	0,089	72	4
	0,01	373	26	11,4	6,060	—	0,11	56	4
II	0,04	363	40	9,6	—	—	0,27	166	28
	0,07	363	40	14,7	—	—	0,56	128	45

Таблица 2
ММ образцов ПС, полученных при различных концентрациях олигоперэфира II
(Время полимеризации 4 ч, 373 К)

Концентрация олигоперэфира II, %	Конверсия стирола, %	[η], дл/г	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$
0,3	84	1,56	327
0,5	92	1,10	203
0,7	86	0,93	161
1,0	90	0,80	131
1,5	91	0,60	88

Таблица 3
Свойства образцов ПС, полученных в присутствии олигоперэфира II ($c = 0,01$ моль Оакт/л) при различной конверсии стирола

Время, мин	Конверсия стирола, %	[η], дл/г	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	Оакт, %	z
60	20	1,20	278	0,11	19
150	44	1,38	382	0,08	17
210	61	1,56	388	0,063	15
300	90	1,85	481	0,044	13
420	99	2,0	531	0,037	12

Таблица 4
Полимеризация ММА в различных растворителях, инициированная олигоперэфирами, при 353 К

Олиго-перэфир	Количество олигоперэфира в расчете на мономер, %	Растворитель	Время, ч	Конверсия ММА, %	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	Оакт, %	z
I	8	Хлорбензол	6	32	226	0,10	14
III	4	Толуол	9	37	307	0,18	35
	4	»	14	71	356	0,075	17
	6	Изопропиловый спирт	4	39	293	0,070	13
	6	Хлорбензол	6	26	347	0,23	51
VI	4	Толуол	2	14	227	0,091	13
	4	»	6	33	237	0,083	12
	4	»	9	58	243	0,060	9

бильности перэфирных групп, приводящей к инициированию полимеризации на начальной стадии радикалами преимущественно за счет распада более лабильных групп. В дальнейшем, по мере их исчерпания, инициирование осуществляется радикалами из более стабильных перэфирных групп.

Следует отметить, что для всех олигоперэфиров независимо от природы R происходит закономерное повышение скорости полимеризации с увеличением концентрации инициатора и температуры полимеризации (табл. 1).

ММ полистирола даже на неглубоких стадиях превращения высокие и находятся в пределах $(5,6-24) \cdot 10^4$. С увеличением температуры полимеризации и концентрации олигоперэфиров ММ полимеров закономерно уменьшается.

Иодометрический и ИК-спектроскопический анализ полученных образцов ПС показал наличие в макромолекулах перэфирных групп. Количество перэфирных групп, приходящихся на одну макромолекулу полимера z, приведено в табл. 1. Как видно, на начальных стадиях полимеризации идет образование «активных» полимеров с различным содержанием z. Максимальное z достигается при инициировании полимеризации олигоперэфирными с наибольшей степенью поликонденсации ($n=9$), т. е. при прочих равных условиях с наибольшим содержанием перэфирных групп.

Значительный интерес представляет изучение полимеризации стирола до больших глубин превращения (табл. 2). Из табл. 2 следует, что с повышением концентрации инициатора при практически одинаковой глубине конверсии мономера ММ образующихся полимеров уменьшается.

Увеличение степени конверсии мономера приводит одновременно с уменьшением z к непрерывному росту характеристической вязкости и со-

ответственно ММ полимеров (табл. 3). Этим данный процесс существенно отличается от полимеризации в присутствии монопероксидов.

Для исследуемых олигоперэфиров значения ММ полимеров на глубоких стадиях превращения в несколько раз превосходят величины ММ полимеров, выделенных при небольшой конверсии.

Полимеризация MMA, инициированная олигоперэфирами, изучена в различных растворителях при изменении концентрации пероксида и продолжительности процесса (табл. 4). Из приведенных данных видно, что степень конверсии MMA и свойства полученных полимеров зависят от структуры и концентрации используемых олигоперэфиров, а также от растворителя. Так, переход от ароматических растворителей к изопропиловому спирту вызывает значительное повышение конверсии и ММ. Варьируя растворитель, а также концентрационно-временной режим полимеризации, можно регулировать содержание перэфирных групп в «активном» полимере и его ММ.

Полученные данные по полимеризации стирола и MMA, инициированной олигоперэфираами, коррелируют с механизмом термического разложения изученных соединений [6, 9]. Образующиеся на начальной стадии процесса радикалы, инициируя полимеризацию, входят в состав макромолекул полимера в виде пероксидных блоков с образованием «активных» полимеров. Эти макромолекулы по мере увеличения продолжительности процесса сами становятся источником радикалов в результате распада перэфирных групп внутри цепи макромолекулы. Это позволяет достигать высоких ММ полимеров с большой скоростью за счет реализации полимеризационно-полирекомбинационного механизма образования макромолекул при полимеризации, инициированной олигоперэфираами. Надо отметить, что в случае полимеризации MMA в отличие от полимеризации стирола рост молекулярной массы ПММА с глубиной превращения выражен слабее. Это является следствием вклада в процесс обрыва цепи реакции диспропорционирования.

Таким образом, использование данного типа олигоперэфиров для синтеза «активных» полимеров позволяет получать полимеры с высокими ММ и со значительным содержанием перэфирных групп в основной цепи. При сопоставлении с другими олигопероксидами имеется возможность варьировать температурный интервал полимеризации в сторону увеличения температуры и таким образом получать «активные» полимеры, более стабильные при хранении, чем ранее описанные [1]. Эти продукты можно с успехом использовать при получении блок-сополимеров или модификации полимерных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванчев С. С. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 9. С. 1923.
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., Уварова Л. Р., Матвеенцева М. С., Зятьков И. П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1838.
5. Былина Г. С., Семенова В. А. // Журн. орган. химии. 1977. Т. 13. № 9. С. 1842.
6. Иванчев С. С., Семенова В. А., Матвеенцева М. С., Зубарева М. М., Зятьков И. П., Емелин Ю. Д., Довнарович Н. А. // Журн. орган. химии. 1981. Т. 17. № 3. С. 524.
7. Mayo F. R., Greig R. A., Matheson M. S. // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. № 8. P. 1691.
8. Былина Г. С., Матвеенцева М. С., Ольдекоп Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 4. С. 284.
9. Иванчев С. С., Семенова В. А., Матвеенцева М. С., Зубарева М. М. // Журн. общ. химии. 1980. Т. 51. № 9. С. 2112.

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

Поступила в редакцию
22.02.88

S. S. Ivanchev, V. A. Semenova, M. S. Matveentseva, D. I. Sagaidak

**POLYMERIZATION OF STYRENE AND METHYL METHACRYLATE
INITIATED WITH OLIGOMER PERESTERS**

S u m m a r y

Bulk and solution polymerization of styrene and MMA initiated with oligoperesters having the perester groups of the same or different thermostability have been studied. The kinetic features of initiation for the case of different perester groups were studied and the polymerization-polyrecombination mechanism of formation of macromolecules was confirmed. The optimal conditions of synthesis of reactive polymers having perester groups inside the macrochain were found.