

© 1992 г. А. Н. Гришин, И. В. Этлис, В. А. Фомин,
В. И. Зегельман, Г. Л. Куликова, Т. И. Радбиль,
В. А. Попов

ВЛИЯНИЕ ИНИЦИАТОРОВ НА ГЛУБОКИЕ СТАДИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Исследована кинетика полимеризации винилхлорида и метилметакрилата в массе с использованием традиционных инициаторов перекиси бензоила, ДАК, перекиси лаурила, циклогексилпероксидкарбоната, цетилпероксидикарбоната, ди-2-этилгексилпероксидикарбоната и специально синтезированных бензил-, диметилбензил-, trimetilbenzil-, тетраметилбензил- и нафтилпероксидикарбоната. Диацильные перекиси и ДАК дают большую относительную скорость полимеризации в момент гель-эффекта, чем пероксидикарбонаты. Бензил- и диметилбензилпероксидикарбонаты ведут себя при полимеризации обоих мономеров аналогично традиционным пероксидикарбонатам. Триметилбензил-, тетраметилбензил- и нафтилпероксидикарбонаты наименее активны в полимеризации метилметакрилата и даже ингибируют полимеризацию винилхлорида.

Полимеризация метилметакрилата (ММА) и винилхлорида (ВХ) на глубоких стадиях характеризуется ярко выраженным автоускорением [1, 2]. Величина автоускорения при полимеризации MMA и ВХ без специально введенных передатчиков цепи определяется химическим строением инициаторов [3–5]. Такое влияние инициаторов на гель-эффект процесса объясняется либо концентрационным перераспределением инициатора между фазами, исходя из гетерофазности (ВХ, [6]) или микрогетерофазности (ММА, [7]) полимеризующихся систем, либо участием инициатора в реакции передачи цепи с последующим обрывом цепи малоактивными низкомолекулярными радикалами по механизму слабого ингибирования [3, 5].

В настоящей работе приводятся экспериментальные данные по кинетике полимеризации при глубоких степенях превращения MMA и ВХ – двух мономеров, существенно различающихся по активности макрорадикалов этиленовой группы в полимеризации и по способности растворять собственные полимеры. В качестве инициаторов использовали как традиционные перекиси бензоила (ПБ), лаурила (ПЛ), циклогексилпероксидикарбонат (ЦПК), цетилпероксидикарбонат (ЦПДК), ди-2-этилгексилпероксидикарбонат (ПДЭГ) и ДАК, так и специально синтезированные бензилпероксидикарбонаты (ПК-1 – ПК-8) с различным числом метильных заместителей (таблица); содержание основного вещества – не ниже 98% [4]. Кинетику полимеризации MMA и ВХ до глубоких степеней превращения изучали термометрическим методом [8]. Концентрация инициаторов подбиралась таким образом, чтобы обеспечить близкие начальные скорости полимеризации.

На рис. 1 и 2 приведены кинетические кривые полимеризации MMA и ВХ, инициированной перекисидами различного строения и их смесями и ДАК, а в таблице – значения отношения максимальной скорости полимеризации в период гель-эффекта к начальной скорости $v_{\text{макс}}/v_0$. Как видно из рисунков, максимальная скорость полимеризации с различными инициаторами наблюдается в случае MMA при конверсии ~60%, в случае ВХ – при конверсии ~75%. Характер кинетических кривых свидетельствует, вероятно, об общих закономерностях изменения элементарных констант роста и обрыва цепи в ходе процесса образования как растворимого в собственном мономере ПММА, так и нерастворимого в винилхло-

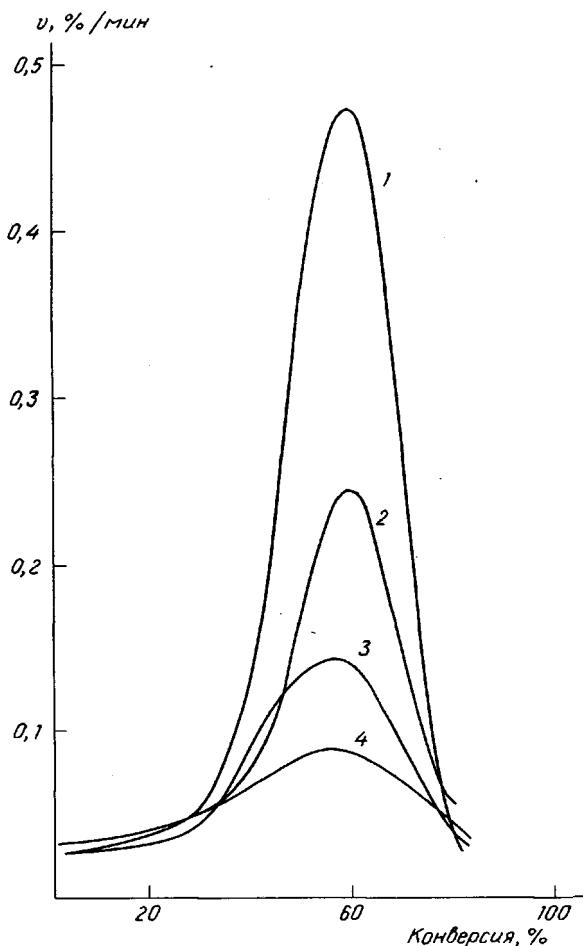


Рис. 1. Кинетика полимеризации ММА в массе при 60°C с использованием в качестве инициаторов ПБ (1), ПК-1 (2), ПК-4 (3) и ПК-6 (4). $c \cdot 10^2 = 1,11$ (1); 0,31 (2); 1,23 (3) и 2,52 моль/л (4)

риде ПВХ, а постоянство конверсий, при которых наблюдаются максимальные скорости полимеризации ММА и ВХ (60 и 75% соответственно) с различными инициаторами, является, по-видимому, следствием структурной перестройки полимеризующихся систем в области указанных конверсий и объясняется с позиции двухфазной модели полимеризации ВХ [6] и ММА [7]. Наблюдаемые же значения v_{\max}/v_0 существенно различаются (таблица).

Наибольшие значения v_{\max}/v_0 при полимеризации как ММА, так и ВХ отмечаются при инициировании процессов ПБ, ДАК и ПЛ, несколько меньшие — при инициировании ЦПК, еще более низкие — при инициировании ЦПДК, ПДЭГ, ПК-1, ПК-2, ПК-3; наименьшие значения v_{\max}/v_0 наблюдаются в процессах полимеризации ММА, инициированных ПК-4 — ПК-8. Эти же инициаторы при полимеризации ВХ проявляют свойства сильных ингибиторов. Между значениями v_{\max}/v_0 при полимеризации ММА и ВХ с различными инициаторами имеется корреляция, представленная в таблице. Такую корреляцию трудно понять с позиции концентрационного перераспределения инициатора между фазами [6, 7], тогда как с позиции участия инициатора в реакции передачи цепи [1], эти ре-

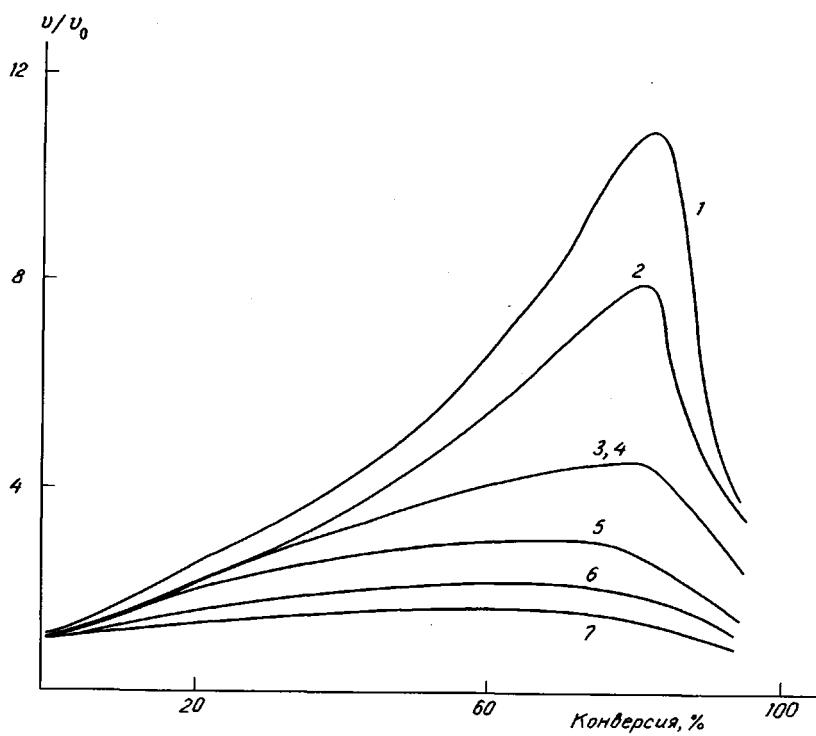
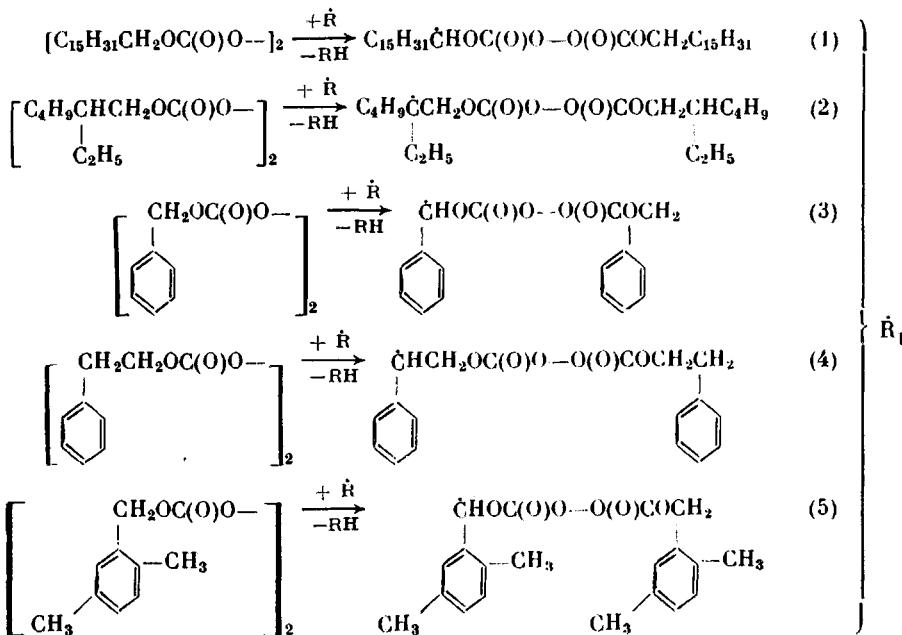
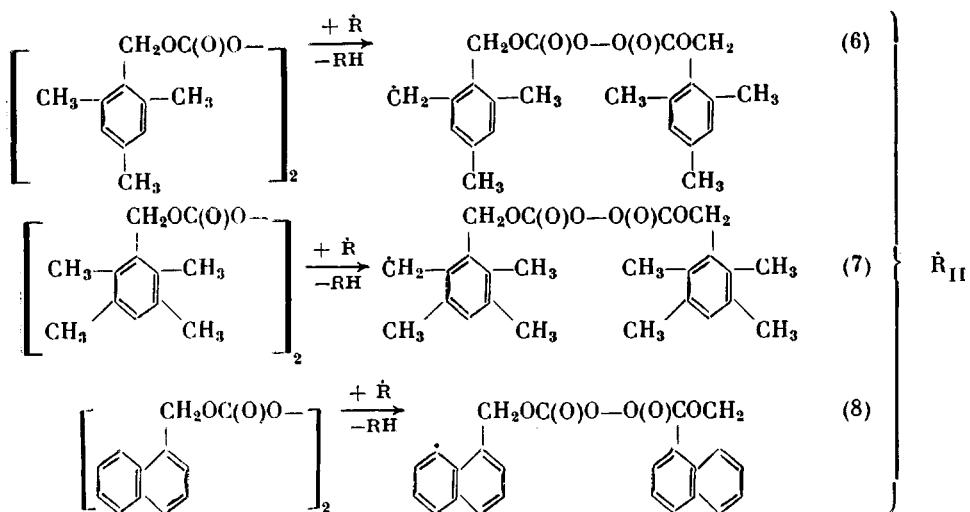


Рис. 2. Кинетика полимеризации ВХ в массе при 50° с использованием в качестве инициаторов ДАК (1), ПЛ (2), ЦПДК (3), ПЛ+ПК-3 (4), ПК-3 (5), ПЛ+ПК-4 (6) и ПЛ+ПК-6 (7). $c=0,022$ (1); 0,025 (2); 0,016 (3); 0,025+0,0025 (4, 6, 7) и 0,004 моль/л (5)

зультаты объяснимы. Макрорадикал R' при высоких степенях конверсии в условиях резко ограниченной подвижности вступает в реакцию с низкомолекулярными инициаторами, имеющими лабильные атомы водорода.



\dot{R}_I



Превращения образующихся свободных радикалов $\dot{\text{R}}_1$ и $\dot{\text{R}}_{\text{II}}$ определяются структурой исходных пероксидов, что подтверждается как результатами исследования кинетики термического распада в органических растворителях, так и конечными продуктами термолиза указанных пероксидов [9].

Более активный винилхлоридный радикал имеет, вероятно, более высокие значения константы передачи цепи k_n , чем метилметакрилатный радикал, что и обеспечивает в целом более низкие значения $v_{\text{макс}}/v_0$ при полимеризации ВХ. Образующиеся малоактивные радикалы типа $\dot{\text{R}}_1$ или $\dot{\text{R}}_{\text{II}}$ могут либо генерировать новую цепь



либо вступает в реакции обрыва растущих радикалов



Протекание реакций (1) – (10) определяется химическим строением инициатора и конверсией. С увеличением конверсии (и вязкости системы) возрастает роль реакций (1) – (8), (10) по сравнению с обычной реакцией обрыва. При реакциях (6) – (8) образуются пространственно затрудненные малоактивные радикалы $\dot{\text{R}}_{\text{II}}^{\cdot}$, и роль их в обрыве растущих цепей еще более заметна по сравнению с радикалами $\dot{\text{R}}_1^{\cdot}$ и реакциями (1) – (5). Этим и объясняются минимальные значения $v_{\text{макс}}/v_0$ при полимеризации ММА с ПК-4 – ПК-8 и ингибиование полимеризации ВХ с этими же пероксидикарбонатами. Способность ПК-4 – ПК-8 и радикалов типа $\dot{\text{R}}_{\text{II}}^{\cdot}$ участвовать в реакциях (6) – (8), (10) подтверждается и данными, представленными на рис. 2. Как видно, введение ПК-3, ПК-4 и ПК-6 в качестве соинициатора с ПЛ (молярное соотношение 1 : 10) при полимеризации ВХ приводит к снижению гель-эффекта (ПК-3) и даже (вследствие ингибиования) к уменьшению начальной скорости процесса (ПК-4, ПК-6).

Кинетическая схема полимеризации в присутствии инициатора с совмещенными функциями передатчика цепи (или ингибитора) выглядит

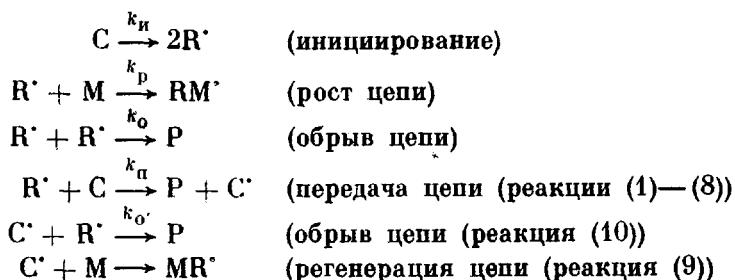
**Основные характеристики изученных инициаторов и значения v_{\max}/v_0
инициированной ими полимеризации ММА и ВХ**

Инициа- тор	Структурная формула	$k_{\text{расп}} \cdot 10^5, \text{ с}^{-1}$		Значения v_{\max}/v_0 при полимеризации	
		при 50°	при 60°	MMA, 60°	VХ, 50°
ПБ		0,1	0,4	20	9
ПЛ	$(C_{11}H_{23}C(O)O)_2$	0,4	1,6	18	8
ДАК		0,4	1,1	18	11
ЦПК		5,0	16	16	6
ЦПДК	$(C_{16}H_{33}OC(O)O)_2$	4,3	19	11	4,5
ПДЭГ		4,8	19	8,1	3,4
ПК-1		5	18	8,3	3,4
ПК-2		7	23	8,5	3,0
ПК-3		3	9	5,2	Ингиби- рует
ПК-4		3	9	5,2	"
ПК-5		2	8	2,9	"

Продолжение таблицы

Инициа- тор	Структурная формула	$k_{\text{расп}} \cdot 10^6, \text{ с}^{-1}$		Значения $v_{\text{макс}}/v_0$ при полимеризации	
		при 50°	при 60°	MMA, 60°	VX, 50°
ПК-6		2	7	4,5	Ингиби- рует
ПК-7		2	7	2,6	
ПК-8		8	25	8,2	3,0

в общем виде следующим образом:



Если регенерацией цепи в области высоких конверсий можно пренебречь (C^\bullet — малоактивный радикал), то в области максимального гель-эффекта имеем

$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = 2k_u[C] - k_o[R^\bullet]^2 - 2k_u[C][R^\bullet] = 0 \quad (11)$$

Отсюда

$$v = k_p[M] \frac{k_u[C]}{k_o} \left(\sqrt{1 + \frac{k_o \cdot k_u}{k_u^2[C]}} - 1 \right) \quad (12)$$

Если инициатор не участвует в реакции передачи цепи, т. е. $k_o \cdot k_u \gg k_u^2[C]$, то кинетическое уравнение принимает обычный вид для условий стационарного состояния

$$v = \frac{k_p \cdot k_u^{1/2} [C]^{1/2}}{k_o^{1/2}} [M] \quad (13)$$

Если $k_o \cdot k_u \ll k_u^2[C]$, то $v=0$, т. е. ингибирующие свойства инициатора преобладают над инициирующими.

В вязких средах (при высоких степенях конверсии) k_o и k_u снижаются [1], поэтому при $k_n > 0$ значения $k_o \cdot k_u$ могут быть сопоставимы с $k_n^2 [C]$, а v принимает значения, промежуточные между нулем и рассчитанными по уравнению (13), и определяются k_n и $[C]$ изучаемого инициатора. При этом относительная активность инициатора в передаче цепи с глубиной конверсии возрастает.

Представленные экспериментальные данные показывают возможность реализации всех случаев для v_{\max} при полимеризации MMA и BX в присутствии изученных инициаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких стадиях превращения. М., 1974. С. 242.
2. Зверева Ю. А., Котляр И. Б., Ольнев Н. Н., Кириллов А. И., Томашук В. И. // Пласт. массы. 1969. № 2. С. 5.
3. Фомин В. А., Радбиль Т. И. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2410.
4. Попов В. А., Зверева Ю. А., Этлис В. С., Барамонова Г. Л., Буловятова А. Б., Шварев Н. П., Гладышев Г. П. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 1. С. 112.
5. Этлис И. В., Фомин В. А., Радбиль Т. И., Малышева Л. И., Овчинников Ю. В. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 9. С. 655.
6. Кучанов С. И., Борт Д. Н. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 10. С. 2398.
7. Левинский А. И., Мексов С. Н., Дьячков А. И., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1917.
8. Арутин В. И., Ефимов Л. И. // Тр. по хим. технологии. Горький, 1970. № 2. С. 74.
9. Фомин В. А., Овчинникова Ю. И. // Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. № 2. С. 452.

Научно-исследовательский институт химии
и технологии полимеров им. В. А. Каргина
Дзержинск, Нижегородской обл.

Поступила в редакцию 10.09.91

УДК 541.64:542.944

© 1992 г. О. А. Садыхов, М. Р. Гурбанов, Ч. А. Чалобиев

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БРОМИРОВАННОГО ПОЛИСТИРОЛА

Исследовано бромирование полистирола с использованием смеси Br₂ и H₂O₂, а также NaBr и NaOCl. ИК- и ПМР-спектральными методами анализа доказано, что бромирование полистирола с участием окислителей реакции протекает исключительно за счет атомов водорода ароматического ядра, а степень бромирования полистирола изменяется в пределах 6,8–42 %. Выявлена зависимость изменения термостабильности и теплостойкости по Вика бромированного ПС от содержания в макромолекуле ПС брома.

В литературе имеются данные по бромированию полистирола в присутствии кислот Льюиса, хлоридов и бромидов железа [1] или алюминия [2]. Однако бромполистирол (БПС), полученный по методике [1], сильно окрашен. Японские исследователи бромировали ПС в среде хлоруглеводородов в присутствии двойных солей в качестве катализатора [3], что позволило получить слабоокрашенный БПС. В работе [4] показано, что скорость бромирования ПС в присутствии железа существенно зависит от природы применяемого растворителя (дихлорэтан, хлороформ, CCl₄); в дихлорэтане и хлороформе образуется пространственно спицый БПС, чего не наблюдалось в среде CCl₄. Авторы работы [5] предложили метод получения полистирола, содержащего более 60–65 % брома.