

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ЗАМЕЩЕННЫХ МОНО- И ДИПЕРЕКИСЕЙ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В МАССЕ И ЭМУЛЬСИИ

В. И. ГАЛИБЕЙ

Кафедра физико-химии полимеров университета им. И. И. Мечникова, Одесса

Т. А. ТОЛПЫГИНА

Кафедра общей химии института инженеров морского флота, Одесса

И. А. АНДОР

Кафедра общей и физической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

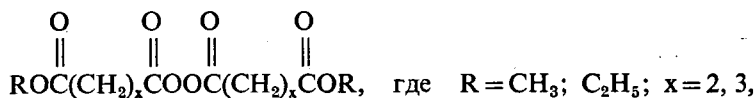
(Поступило в редакцию 25 сентября 1979 г.)

Исследована связь между строением и иницирующей активностью при полимеризации стирола ряда моно- и диперекисей с функциональными группировками. Показано, что увеличение числа оксипропионовых группировок в центральной части молекулы диперекисей не сказывается на иницирующей активности при полимеризации в массе, но приводит к возрастанию скорости эмульсионной полимеризации.

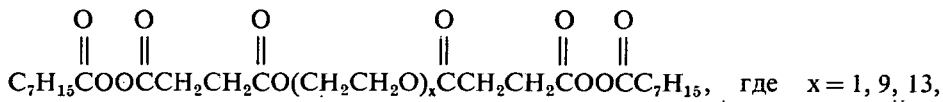
В последнее время значительное внимание уделяется синтезу и исследованию органических перекисей, содержащих различные функциональные группировки [1—3]. Введение заместителей в молекулу перекиси в первую очередь сказывается на ее термической устойчивости — основной характеристике перекисных инициаторов. Полимеры, полученные с применением функционально, замещенных перекисей и содержащие реакционно-способные концевые группы могут принимать участие в различных макромолекулярных реакциях (сшивание, блок-сополиконденсация [4], взаимодействие с красителями [5]) и иметь лучшую адгезию к полярным субстратам [6].

Настоящая работа посвящена исследованию связи между строением и иницирующей активностью при полимеризации стирола в эмульсии и массе ряда алифатических моно- и диперекисных соединений, содержащих сложноэфирные функциональные группировки.

В качестве объектов исследования выбраны моноперекисные соединения общего строения:



а именно перекиси бисметоксисукцинила (I), бисэтоксисукцинила (II), бисэтоксиглутарила (III); а также диперекиси общего строения



а именно: α, ω -ди-о,о-каприлил-(биспероксисукцинил)этиленгликоль (IV), α, ω -ди-о,о-каприлил-(биспероксисукцинил)нонаэтиленгликоль (V), α, ω -ди-о,о-каприлил-(биспероксисукцинил)тридекаэтиленгликоль (VI).

Синтез перекисей проводили по методике [7—8]. Содержание основного продукта составляло 96—100%. Методика проведения эксперимента описана ранее [9]. Константы инициирования ($k_{\text{ин}}$) полимеризации рассчитывали по основному уравнению полимеризации из значений скоростей полимеризации ($v_{\text{пол}}$) и соотношения констант роста и обрыва ($k_p/k_0^{0,5}$) [10]. Термоустойчивость перекисей оценивали по константам скорости разложения ($k_{\text{разл}}$) в этилбензоле в атмосфере аргона.

Кинетические измерения показали, что разложение всех перекисей подчиняется уравнению первого порядка. Результаты термоллиза перекисей приведены в табл. I, там же приведены значения $k_{\text{разл}}$ перекиси бутирила (ПМК), взятые из [11].

Таблица I

Кинетические параметры термического разложения перекисей в этилбензоле

Перекись	$k_{\text{разл}} \cdot 10^5, \text{ сек}^{-1}$ при температурах, °C						$E_a,$ ккал/моль
	65	75	80	85	90	95	
I			4,8	9,3	17,0	31,0	31,2
II			6,0	12,0	20,0	35,0	30,6
III			10,0	18,3	36,3	59,6	31,2
IV	1,5	4,1		21,9		69,2	28,8
V	1,7	6,6		17,8		97,2	27,9
VI	1,3	4,5		19,1			30,6
ПМК		7,0		27,8			29,8

Сопоставление термоустойчивости исследуемых моноперекисных соединений I—III с термоустойчивостью незамещенной ПМК указывает на стабилизирующее влияние сложноэфирного заместителя, обладающего отрицательным индукционным эффектом. Увеличение расстояния между перекисной и сложноэфирной группировками приводит к возрастанию константы скорости термического разложения, которая, однако, у III остается меньшей, чем у незамещенной ПМК.

Диперекиси IV—VI распадаются несколько медленнее ПМК, но быстрее моноперекисей I—III. Это связано с тем, что у моноперекисей перекисная связь подвергается двухстороннему стабилизирующему влиянию сложноэфирных группировок, в то время как у диперекисных соединений обе перекисные связи стабилизируются аналогичными сложноэфирными группировками только с одной стороны.

Как следует из табл. I, количество оксипропиленовых группировок, расположенных в центральной части молекулы диперекиси, практически не влияет на термоустойчивость перекисных связей.

Изучена полимеризация стирола в массе, инициированная исследуемыми перекисями. Результаты эксперимента приведены в табл. II.

Как следует из сопоставления данных табл. I и II, в ряду алифатических диацильных моно- и диперекисей скорости инициирования изменяются в том же порядке, что и скорости их термического разложения.

В случае инициирования полимеризации диперекисью IV характеристическая вязкость ($[\eta]$) полистиролов возрастает по ходу процесса от 0,22 до 0,76 (при концентрации 0,05 осново-моль/л), т. е. в значительно большей степени, чем при инициировании диацильными моноперекисями [11—12]. Резкое нарастание $[\eta]$ образующихся полимеров на глубоких стадиях превращения объясняется не только реакцией передачи цепи на полимер, но и возможностью дальнейшего роста макромолекул полистирола, полученных в присутствии диперекисей, за счет разложения концевых перекисных групп. Так, по данным иодометрии у полистирола, полученного в присутствии IV и выделенного на глубине превращения 10% на макромолекулу приходится в среднем около одной перекисной группы; у полимера, выделенного на глубине превращения 90%, концевые перекисные группы практически полностью отсутствуют.

Таблица II

Кинетические параметры полимеризации стирола в массе

Инициатор	Температура, °C	Концентрация инициатора, осново-моль/л	$v_{\text{пол}} \cdot 10^4$, моль/л·сек	$k_{\text{ин}} \cdot 10^4$, сек ⁻¹
I	95	0,05	13,4	2,04
		0,0125	7,1	
		0,005	4,16	
		0,001	1,96	
II	95	0,05	15,5	2,6
		0,025	11,3	
		0,0125	7,73	
		0,005	4,82	
III	95	0,05	22,5	5,14
		0,025	15,0	
		0,0125	10,5	
		0,001	3,23	
IV	85	0,1	13,4	1,6
		0,05	10,0	
		0,025	7,3	
		0,0125	5,6	
V	85	0,0134	7,88	3,4
	95	0,0134	16,7	11,5
VI	85	0,0134	7,34	3,0
	95	0,0134	15,1	9,2

Образование «активных» полимеров на начальных стадиях полимеризации и последующее разложение концевых перекисных групп в ходе полимеризации, сопровождающееся дальнейшим ростом макромолекул, подтверждено анализом ИК-спектров. В спектре полистирола, выделенного на глубине превращения 10%, имеется полоса поглощения в области 1760 см^{-1} и дублет полос в области $1800\text{—}1830 \text{ см}^{-1}$, характерных для карбонильного поглощения сложных эфиров и диацильных перекисей, соответственно [13]. В полистироле, выделенном на глубине превращения 90%, присутствует только полоса сложноэфирного карбонильного поглощения (1760 см^{-1}) [14].

Ранее [15] было показано, что диперекиси, содержащие оскиэтиленовые группировки, обладают поверхностно-активными свойствами. Увеличение полярной части молекулы диперекиси за счет перехода от производных этиленгликоля (IV) к производным нонаэтиленгликоля (V) и тридекаэтиленгликоля (VI) увеличивает водорастворимость перекисей и уменьшает их растворимость в мономере. Исследование поверхностных свойств водных растворов соединения V показало, что диперекись понижает поверхностное натяжение воды до 40 эрг/см^2 .

Нам представлялось интересным исследовать эмульсионную полимеризацию стирола, инициированную такого типа перекисными соединениями.

Эмульсионную полимеризацию проводили при 60° в dilatометрах с магнитной мешалкой. Соотношение фаз мономер: вода составляло 1:9. В качестве эмульгатора применяли оксиэтилированный эфир ангидросорбита лауриновой кислоты (твин-20). Необходимое количество инициатора рассчитывали на фазу мономера, эмульгатора — на водную фазу.

Для выяснения оптимальной концентрации эмульгатора предварительно была изучена зависимость скорости полимеризации от концентрации твина-20 в присутствии постоянного количества перекиси бензоила (ПБ). Концентрацию эмульгатора варьировали в пределах 1—5%. Для работы была выбрана концентрация эмульгатора 2%, как сравнительно низкая и гарантирующая постоянство скорости процесса при незначительных колебаниях концентрации твина-20. Экспериментальные результаты по изучению зависимости скорости эмульсионной полимеризации от природы и концентрации инициатора приведены на рисунке.

Как видно из рисунка, увеличение концентрации инициатора в области низких концентраций приводит к возрастанию скорости полимеризации, затем кривая, проходя через максимум, понижается и достигает определенного предела. Для ПБ и плохо растворимой в воде диперекиси IV максимум скорости полимеризации небольшой и лежит в области $0,005\text{—}0,01$ осново-моль/л мономера. Для соединения V максимальное значение скорости полимеризации сдвинуто в сторону больших концентраций ($0,01\text{—}0,02$ осново-моль/л). Для хорошо растворимого в воде соединения V скорость полимеризации достигает значительно большей величины, чем для плохо растворимых ПБ и IV. Такое различие в скорости эмульсионной полимеризации не связано с термической устойчивостью перекисей. Возрастание скорости полимеризации в ряду диперекисных соединений, обладающих поверхностно-активными свойствами, с увеличением полярной части их молекул, а следовательно, и водорастворимости, по-видимому, связано с возможностью более легкого перехода в водную фазу и поступ-

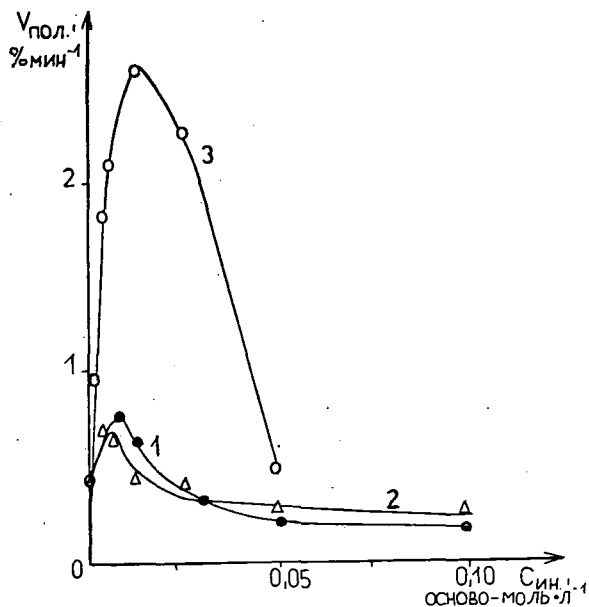


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации стирола от концентрации инициатора; соотношение фаз 1: 9, концентрация эмульгатора твина-20 — 2%, температура 60 °С: I—IV, 2 — ПБ, 3 —V.

ления в мицеллы эмульгатора, где при их ориентации в поверхностном слое создаются условия для более легкого термоллиза.

Несмотря на значительное различие в скоростях полимеризации, молекулярные массы полимеров, образующихся в присутствии диперекисных соединений IV и V, близки и закономерно уменьшаются с возрастанием концентрации инициаторов.

Таким образом, увеличение числа полярных оксиэтиленовых группировок в центральной части молекулы диперекиси не сказывается на ее иницирующей активности при полимеризации в массе и повышает активность диперекиси при иницировании эмульсионной полимеризации стирола.

Литература

- [1] Антоновский, В. Л.: Органические перекисные инициаторы, «Химия», Москва, 1972, ст. 378.
- [2] Рахимов, А. И.: Химия и технология органических перекисных соединений, «Химия», Москва, 1979, ст. 128.
- [3] Галибей, В. И., И. Лабади, И. А. Андор: Acta Phys. et Chem. Szeged, **23**, 287 (1977).
- [4] Колесников, Г. С., Л. К. Яралов: Успехи химии, **34**, 454 (1965).
- [5] Виноградова, С. В., И. П. Антонова-Антипова: сб. Прогресс полимерной химии, «Наука», Москва, 1969, ст. 375.
- [6] Берлин, А. А., В. Е. Басин: Основы адгезии полимеров, «Химия», Москва, 1969, ст. 247.
- [7] Галибей, В. И., Т. А. Толыгина, И. С. Волошановский: Изв. высших учебных заведений, Химия и химическая технология, **19**, 1032 (1976).

- [8] Галибей, В. И.: Ж. общ. хим., **44**, 2363 (1974).
[9] Галибей, В. И., А. И. Юрженко, С. С. Иванчев: Укр. хим. ж., **29**, 1282 (1963).
[10] Багдасарьян, Х. С.: Теория радикальной полимеризации, «Наука», Москва, 1966, ст. 34.
[11] Галибей, В. И.: Изучение ацильных перекисей как инициаторов полимеризации, Канд. дисс., Одесский госуниверситет, 1965, ст. 101.
[12] Иванчев, С. С., В. И. Галибей, А. И. Юрженко: Высокомолек. соед., **7**, 74 (1965).
[13] Иванчев, С. С., А. И. Юрженко, Ю. Н. Анисимов: Ж. физ. химии, **39**, 1900 (1965).
[14] Holly, S., P. Sohár: Infravörös spektroszkópia (Инфракрасная спектроскопия), Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1968. 83. o.
[15] Галибей, В. И., Л. В. Дудник, Т. А. Толпыгина, А. Б. Петрова, В. И. Соколова: Высокомолек. соед., **A 19**, 1321 (1977).

INVESTIGATION OF SUBSTITUTED MONO- AND DIPEROXIDES
AS INITIATORS IN THE BULK AND EMULSION POLYMERIZATION
OF STYRENE

V. I. Galibey, T. A. Tolpygina, J. A. Andor

The authors have investigated the correlation between the structure and initiating activity of different substituted mono- and diperoxides for the polymerization of styrene. It was shown that the increase of ethyleneoxy groups in the peroxyde molecule had no effect on the initiating activity in the bulk polymerization, while, in the case of emulsion polymerization a rate increase was observed.