

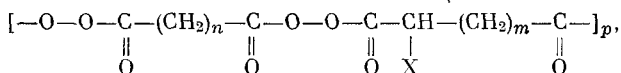
С. С. ИВАНЧЕВ, Ю. Л. ЖЕРЕБИН

ОЛИГОМЕРНЫЕ ПЕРЕКИСИ С РАЗЛИЧНЫМИ ПО ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТИ ПЕРЕКИСНЫМИ ГРУППАМИ КАК ИНИЦИАТОРЫ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

(Представлено академиком Б. А. Долгопловым 2 II 1972)

Олигомерные перекисные соединения с неодинаковыми по термоустойчивости перекисными группами могут представить большой интерес для процессов полимеризации различных мономеров. Сочетание в одном соединении особенностей простых симметричных олигоперекисей и диперекисей с неодинаковыми по термоустойчивости перекисными группами, как нам кажется, позволит реализовать преимущества каждого из этих типов инициаторов без недостатков, присущих этим соединениям в отдельности.

В связи с этим нами синтезирован и изучен в этом аспекте широкий круг (более 30) олигоперекисей общего строения



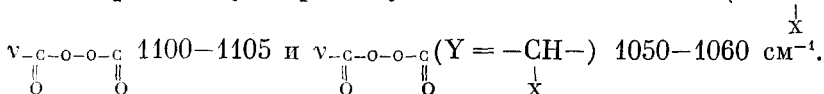
где X = Br, Cl, C₂H₅, CH₃; n = 5–8; m = 4–7.

Синтез этих соединений осуществлен по ранее описанной методике (1) с выходом 55–80%. Основные характеристики синтезированных соединений: молекулярный вес (4,5–8,0) · 10³, степень полимеризации 2p + 1 = 22–42, чистота 97–99%. Идентификация полученных веществ проведена по данным элементарного анализа, результатам различных методов определения молекулярного веса (изопиестическим, криоскопическим, подометрическим) и данным и.-к. спектроскопии.

На рис. 1 представлены и.-к. спектры 2 типичных представителей замещенных олигоперекисей и взятой для сравнения незамещенной олигоперекиси азелаиновой кислоты. Следует отметить, что спектры всех изученных моно-α-замещенных олигоперекисей независимо от числа метиленовых групп в молекуле имеют аналогичный характер. Полосы поглощения перекисной связи и суммарной перекисной цепочки —C—O—O—C—



проявляются в виде необычного для диацетальных перекисей дублета полос, возникновение которого мы связываем с неравноценностью энергий колебаний соответствующих связей при введении заместителя в α-положение к перекисному карбонилу: ν_{O—O} 890–900 и ν_{O—O}(Y—CH) 860–870,



Полосы валентных колебаний ν_{C=O} всех изученных соединений проявляются в виде дублета, характерного для диацетальных перекисей в области 1780 ± 3 см⁻¹ (сильная) и 1810 ± 3 см⁻¹ (менее сильная), и полностью совпадают с соответствующими значениями для ν_{C=O} незамещенной олигоперекиси. Отсутствие сдвига полосы поглощения карбонила, имеющего заместитель в α-положении, наблюдается лишь в том случае, если связь C—X не лежит в одной плоскости со связью C=O (2). В то же время счи-

тается доказанной и копланарность перекисной цепочки $\begin{array}{c} \text{—C—O—O—C—} \\ || \quad \quad || \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$

в диацильных перекисях ⁽³⁾. Поэтому в данном случае геометрия молекулы может привести к непосредственному взаимодействию заместителя с перекисной связью, причем тем большему, чем электроотрицательней заместитель и длиннее связь С—Х. В таком случае данный эффект должен

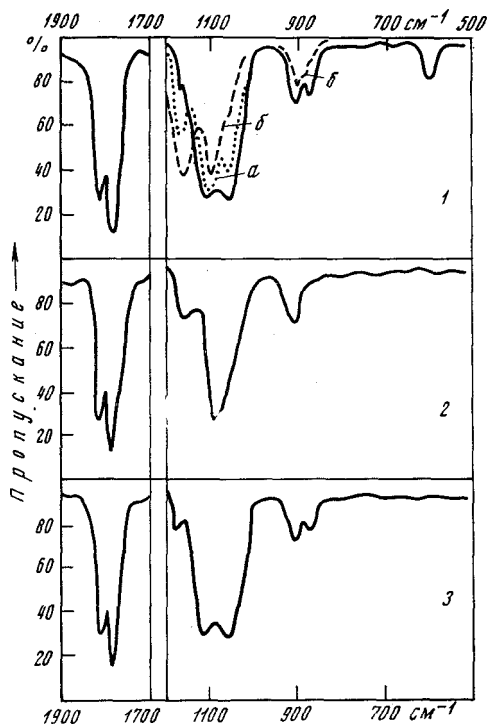


Рис. 1

Рис. 1. И.-к. спектры олигоперекисей (0,03 г-осн. мол. растворы в CHCl_3): 1 — полиазелаилдиперокси- α -Br-азелаилперекись (I) $\begin{array}{c} \text{—O—O—C—(CH}_2\text{)}_7\text{—C—O—O—C—} \\ || \quad \quad \quad || \quad \quad \quad || \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$

$\text{—CH—(CH}_2\text{)}_6\text{—C—}$ при 70° , промежуточное положение (20 мин.) (a) и время прак-

тически полного разложения лабильных перекисных связей (60 мин.) (б); 2 — олигоперекись азелаиновой кислоты (II); 3 — полипимелоилдиперокси- α - C_2H_5 -пимелоил-

перекись (III) $\begin{array}{c} \text{—O—O—C—(CH}_2\text{)}_5\text{—C—O—O—C—CH—(CH}_2\text{)}_4\text{—C—} \\ || \quad \quad \quad | \quad \quad \quad || \quad \quad \quad | \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$

Рис. 2. Различия в константах (k_1/k_2) термического разложения олигоперекисей в бензоле в зависимости от природы заместителя (X), числа метиленовых групп в мономерном звене ($n+m$) и температуры. 1 — X = Br, а — 80° , б — 70° , в — 60° ; 2, 3, 4 — при 70° , где X — соответственно Cl, C_2H_5 и CH_3

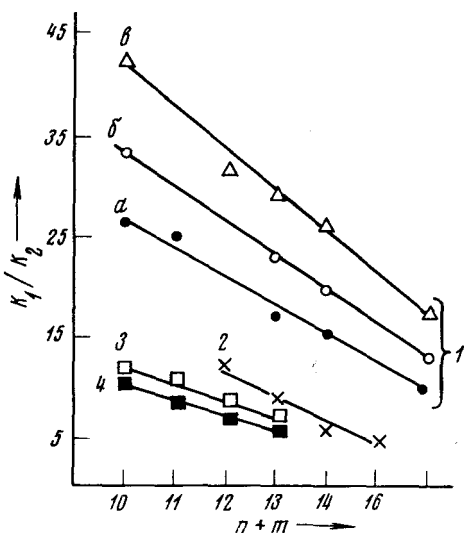


Рис. 2

сказаться на константах термического разложения близлежащей к заместителю перекисной связи в сторону их увеличения в ряду $\text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{Cl} < \text{Br}$.

Правильность отнесения основных полос поглощения в и.-к. спектрах синтезированных соединений и выводов, сделанных из их анализа, подтверждается результатами изучения термического разложения олигоперекисей по изменению интенсивности полос поглощения в и.-к. спектрах и подометрическим методом в растворе бензола (0,03 г-осн. моль) и методом

ингибиторов в хлорбензоле при различных температурах. Реакция разложения подчиняется уравнению первого порядка и, как ожидалось, носит ступенчатый характер. На рис. 2 приведены отношения констант скоростей реакций термического разложения близлежащей к заместителю (k_1) и удаленной от него (k_2) перекисных группировок олигоперекисей в зависимости от природы заместителя. Значения энергий активаций указанных реакций E_1 и E_2 меняются незначительно и соответственно составляют 22–24 и 28,5–31,5 ккал/моль. Время практически полного разложения лабильной

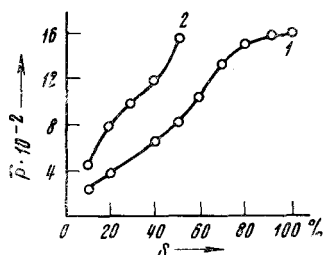


Рис. 3

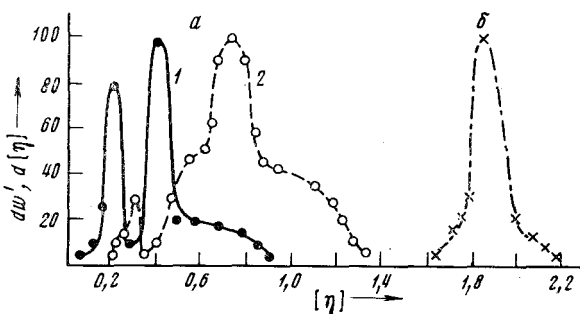


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $\bar{P}$ полистирола от коэффициента полимеризации (к.п.) инициатора и глубины превращения. 1 — к.п. 9,2; 2 — к.п. 21,4, $C_{\text{иниц}} = 0,025$ г-осн·моль·л⁻¹; $t = 80^\circ\text{C}$

Рис. 4. М.в.р. полистиролов, полученных при иницировании полимеризации соединением I с $C = 0,0125$ г-осн·моль·л⁻¹ при 60° (а), 1 — $S = 6\%$; 2 — $S = 10\%$; б — при $60^\circ \rightarrow 80^\circ$, $S = 100\%$

перекисной группировки соединения I хорошо коррелирует со временем исчезновения соответствующих компонент составляющих полос в и.к. спектрах (рис. 1).

Особенности структуры данного класса инициаторов (достаточно большое число различающихся по термической устойчивости перекисных групп) существенным образом сказывается в реакциях полимеризации. Изучение процесса полимеризации стирола в массе в их присутствии при температурах $60\text{--}80^\circ$ показывает, что во многих случаях он может быть описан обычными уравнениями, выведенными для монорадикальных процессов. Однако величина молекулярного веса образующихся при этом полимеров оказывается в несколько раз большей, чем это следует из законов обычной кинетики. С целью выяснения этой особенности нами проведено фракционирование соединения I хроматографическим путем и изучено изменение молекулярного веса полимера, полученного в присутствии фракций с различной степенью полимеризации (т. е. различным числом перекисных групп). Из рис. 3 видно, что с увеличением степени полимеризации инициатора в 2 раза молекулярный вес полистирола также увеличивается примерно вдвое, кроме того, молекулярный вес существенно возрастает и с глубиной превращения.

Фактическая пропорциональность молекулярного веса образующегося полимера изменению коэффициента полимеризации многофункционального инициатора может свидетельствовать и о пропорциональности среднего числа стадий синтеза полистирольной молекулы степени полимеризации олигомерного инициатора. Это также указывает и на незначительную роль первичных радикалов в процессе дезактивации кинетических цепей, что в противном случае должно было привести к отклонению от приведенной выше пропорциональности.

Изучение молекулярно-вещного распределения (м.в.р.) полистиролов, полученных в присутствии моно- α -замещенных олигоперекисей, подтверждает высказанное выше предположение о малой доле участия первичных

радикалов в процессе иницирования. Об этом свидетельствует (рис. 4, а) бимодальный характер дифференциальных кривых м.в.р. на начальных стадиях с меньшим по интенсивности и более узким низкомолекулярным максимумом, а также значительное уширение и смещение в сторону больших молекулярных весов более интенсивного максимума.

Исходя из изложенных экспериментальных данных, можно представить механизм полимеризации в присутствии моно- α -замещенных олигоперекисей следующим образом.

Вследствие низкой мольной концентрации олигоперекиси в полимеризационной системе происходит относительно быстрое расходование исходных молекул инициатора с образованием полимеров с вошедшими в состав макромолекулярной цепи перекисными группами. Далее иницирование осуществляется макрорадикалами, образующимися при разрыве перекисных связей в этих макромолекулах. В результате возможности воспроизведения свободнорадикального состояния макромолекулярной цепи за счет вошедших перекисных связей полимерная цепь становится значительно больше реакционной цепи (теоретически во столько раз, сколько перекисных групп входит в состав микромолекулы). По этой причине олигомерная структура перекисей с неодинаковыми по термоустойчивости перекисными группами позволяет достичь при очень высоких скоростях иницирования полимеризации достаточно высоких молекулярных весов образующихся полимеров. Так, в присутствии моно- α -замещенных олигоперекисей образуются полистиролы при средней скорости полимеризации 22% в час с молекулярным весом порядка 500 000, а в случае смесевых инициаторов или олигоперекисей симметричного строения (при скорости в 2 раза меньшей) максимальный молекулярный вес равен 120 000 и 400 000 соответственно (⁴).

Еще более интересный эффект, который достигается применением указанного типа соединений, — это возможность их использования для иницирования полимеризации в переменном температурном режиме. Даже для ближайших структурных аналогов — симметричных олигоперекисей двухосновных кислот (⁵) проведение полимеризации в постоянно растущем температурном режиме неизбежно приводит к быстрому расходу инициатора. Инициатор полимеризации часто исчерпывается задолго до завершения процесса полимеризации, а сама реакция характеризуется при этом уменьшением скорости иницирования с глубиной превращения, что ведет к образованию полимера с широким м.в.р. Сочетание в молекуле олигоперекиси перекисных группировок двух типов позволяет обойти эти трудности: по мере расходования перекисных групп одного типа при повышении температуры иницирование идет в основном за счет стабильных перекисных групп. Образующийся при этом с высокой скоростью полимер достаточно узкодисперсен в области высоких характеристических вязкостей (рис. 4, б).

Особенности структуры данного типа инициаторов позволяют их использовать и для синтеза блоксополимеров.

Поступило
13 I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. Л. Жеребин, С. С. Иванчев, В. И. Галибей, Журн. орг. хим., 7, 1660 (1971). ² К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, М., 1965, стр. 52; Д. Р. Дайер, Приложение абсорбционной спектроскопии органических соединений, М., 1970, стр. 52. ³ L. S. Silbert, L. P. Witnauer et al., J. Am. Chem. Soc., 81, 3244 (1959). ⁴ А. В. Голубева, Г. А. Носаев и др., Пластические массы, 1, 3 (1961); Н. С. Цветков, Е. С. Белецкая, Авт. свид. СССР № 162966, 1963; Бюлл. изобр. № 11 (1964). ⁵ Н. С. Цветков, Р. Ф. Марковская, Высокомолек. соед., 6, 2051 (1964).