

Выполненные по уравнению (3) вычисления относительной эффективности инициатора в присутствии Аэ сведены в табл. 3. Из таблицы следует, что при увеличении содержания Аэ в реакционной смеси происходит снижение эффективности инициирования полимеризации той части пероксида, которая разлагается по радикальному механизму и доля которой зависит от количества введенного наполнителя.

Из полученных закономерностей полимеризации Ст в присутствии Аэ следует, что снижение скорости полимеризации обусловлено, с одной стороны, ускоренным расходом пероксида по ходу процесса за счет реакции гетеролиза, а с другой — снижением эффективности инициирования полимеризации при радикальном разложении пероксида. Можно предполагать, что снижение эффективности является результатом образования ассоциатов молекул пероксида, стабилизированных частицами Аэ. Термический распад молекул пероксида на радикалы в таких ассоциатах связан с последующим уменьшением вероятности встречи и взаимодействия свободных радикалов с молекулами мономера.

На основании изложенного приходим к заключению, что при полимеризации неполярного мономера действие Аэ на конверсию мономера определяется в основном природой инициатора. В случае диацильных пероксидов величина рассматриваемого эффекта зависит от способности молекул пероксида к взаимодействию с кислотными группами на поверхности минерального наполнителя.

1. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров.— М.: Химия, 1977.— 57 с.
2. Торопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений.— Л.: Химия, 1972.— 73 с.
3. Цветков Н. С., Белецкая Е. С. Полимерные перекиси двухосновных органических кислот.— Укр. хим. журн., 1963, 29, № 10, с. 1072—1075.
4. Перекиси тетрацилов как инициаторы радикальной полимеризации / Н. С. Цветков, Р. Ф. Марковская, Ю. А. Сапрыкин, В. Я. Жуковский.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1972, 14, № 9, с. 2072—2077.
5. Peroxides. II. Preparation, characterization and polarographic behavior of long-chain aliphatic peracids / W. E. Parker, C. Ricciuti, G. L. Ogg, D. Swern.— J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, N 15, p. 4037—4042.
6. Parker W. E., Witnauer L. P., Swern D. Peroxides. IV. Aliphatic diperacids.— Ibid., 1957, 79, N 8, p. 1929—1931.
7. Справочник по химии полимеров / Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский.— Киев: Наук. думка, 1971.— 345 с.
8. Яблоков В. А. Механизм перегруппировки пероксидов.— Успехи химии, 1980, 49, № 9, с. 1711—1729.

Львовский
государственный университет

Поступила
30 октября 1981 г.

УДК 66.095.26:678.043.3

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ НАПОЛНИТЕЛЯ

Р. И. Дрягилева, Ф. Г. Фабуляк, М. С. Клигштейн, Т. С. Иванова

Одной из важнейших задач в области высокомолекулярных соединений является получение полимерных композиционных материалов путем полимеризации или поликонденсации в присутствии наполнителей. Процессы образования трехмерных полимеров в присутствии различных наполнителей рассмотрены в [1, 2], где показано, что кинетические закономерности имеют особенности, обусловленные различным взаимодействием поверхности наполнителей с реагентами. Кинетические закономерности реакции полимеризации виниловых мономеров также зависят от природы наполнителя. В частности, в работе [3] установлено, что полимеризация стирола в растворе в присутствии хи-

мически связанного с инициатором наполнителя отличается от классической радикальной полимеризации.

Задача настоящего исследования — установить некоторые кинетические закономерности полимеризации стирола в массе при максимальном содержании минерального наполнителя с адсорбированным на его поверхности инициатором. В качестве минерального наполнителя был взят речной песок, который обрабатывали кипящей смесью минеральных кислот, затем отмывали до нейтральной реакции водой, высушивали и размалывали. Отсеянный песок с размером частиц меньше

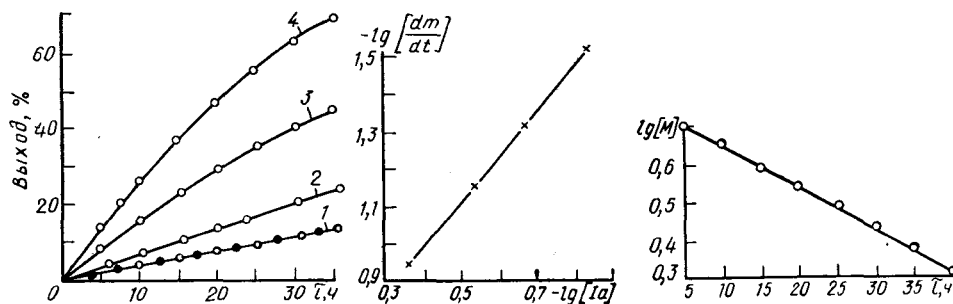


Рис. 1. Зависимость выхода полистирола от времени полимеризации ($t = 70^\circ$; стирол/ $\text{SiO}_2 = 0,33$): 1 — выход термополимера (светлые кружки) и термополимера в присутствии 67 % песка (темные); 2—4 — выход полистирола без учета выхода термополимера в присутствии песка, содержащего 0,0033, 0,0066 и 0,01 г H_2O_2 на 1 г SiO_2 .

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора.

Рис. 3. Зависимость концентрации стирола от времени полимеризации (стирол/ $\text{SiO}_2 = 0,4$; $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{SiO}_2 = 0,008$).

0,25 мм помещали в кварцевую ампулу и прокачивали при 550° и остаточном давлении $1,336 \cdot 10^{-3}$ гПа в течение 3-х ч. Остывший песок обрабатывали в вакууме предварительно дегазированной концентрированной перекисью водорода. В этих условиях, как показано в [4], происходит замена сорбированной влаги на поверхности наполнителя перекисью водорода. Затем на песок конденсировали в вакууме свежеперегнаный стирол, очищенный по методике [5]. Ампулу отпаивали и помещали в термостат для проведения полимеризации при температуре $70 \pm 0,2^\circ$. По окончании полимеризации ампулу вскрывали и откачивали в вакууме до постоянного веса. Выход полимера определяли по разности весов. Концентрированную перекись водорода (85—88 %, $n_D^{20} 1,3937-1,3967$) получали путем отгонки в вакууме части раствора от предварительно переконденсированной в вакууме 33 %-ной перекиси водорода [6].

Экспериментальные кривые выхода полистирола при 70° в присутствии 67 % песка, на поверхности которого адсорбирована перекись водорода, приведены на рис. 1. Выход полистирола без учета выхода термополимера монотонно возрастает со временем, однако, судя по характеру кривой, процесс протекает с малой скоростью, и выход полистирола за 30 ч составляет менее 50 %. Выход полистирола возрастает с увеличением количества адсорбированной перекиси водорода, но даже при ее максимальном количестве, в пересчете на замещаемую адсорбированную влагу, определенную весовым методом (0,9—1,0 %), выход полистирола достигает лишь 70 %.

Вероятными причинами низких скоростей полимеризации стирола в присутствии песка могут быть увеличение скорости обрыва на поверхности наполнителя, малые константы распада инициатора, связанного с поверхностью, экранирование активных центров, связанных с поверхностью, образующимся полимером. Согласно [7], наличие сильно развитой поверхности у наполнителя может приводить к возрастанию скорости обрыва на начальной стадии реакции и к снижению скорости реакций образования полимеров. Чтобы выяснить влияние песка на скорость полимеризации стирола, мы изучили кинетику термопо-

лимеризации стирола в присутствии песка и без него. Введение 67 % песка не снижает скорости термополимеризации (см. рис. 1, кривая 1), это позволяет сделать вывод, что его поверхность не ингибирует полимеризацию стирола. Другой вероятной причиной может быть уменьшение константы распада перекиси водорода, связанной с поверхностью. В ряде работ [3, 8] показано, что константы распада фиксированных на твердой поверхности инициаторов уменьшаются на порядок по сравнению с таковыми в растворе. Определенная нами по методу Тобольского [9] константа распада перекиси водорода, адсорбированной на поверхности песка, равна $1,33 \cdot 10^{-5}$ с, что на порядок выше константы распада перекиси водорода в растворе [10]. Несоответствие скорости распада перекиси водорода и скорости полимеризации можно объяснить следующим: очевидно, наряду с радикальным распадом перекиси водорода в присутствии песка протекает распад перекиси водорода по молекулярному механизму, катализируемому гетерогенной поверхностью SiO_2 [6]. Кроме того, вероятность реакции первичной рекомбинации радикалов, фиксированных на твердой поверхности, возрастает, что приводит к уменьшению эффективности иницирования. Об этом свидетельствует и порядок реакции полимеризации по инициатору больше 0,5.

Зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора, на основании которой определен порядок реакции по инициатору, равный 1,27, приведена на рис. 2. Полученное значение порядка реакции по инициатору обусловлено также и тем, что образующийся полимер на поверхности наполнителя, согласно [4], экранирует активные центры, находящиеся на поверхности наполнителя, вследствие чего их взаимодействие с мономером затруднено, а вероятность обрыва реакции полимеризации на первичных радикалах возрастает.

Зависимость изменения концентрации мономера в процессе полимеризации показана на рис. 3. Линейная зависимость $\lg[M]$ от времени при незначительном изменении концентрации инициатора свидетельствует о том, что скорость полимеризации пропорциональна концентрации мономера.

Таким образом, полимеризация стирола в массе при максимальном содержании песка с адсорбированной на нем перекисью водорода протекает с малой скоростью, что обусловлено возрастанием вклада в общую скорость процесса реакций обрыва цепи на первичных радикалах и уменьшением эффективности иницирования из-за увеличения реакции первичной рекомбинации радикалов, фиксированных на твердой поверхности.

1. Липатова Т. Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток.— Киев: Наук. думка, 1974.— 208 с.
2. Берлин А. А., Кефели Т. Л., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты.— М.: Наука.— 372 с.
3. Некоторые особенности полимеризации в присутствии исполнителей, активированных инициаторами / Ю. А. Зверева, В. А. Попов, В. В. Гузев и др.— Докл. АН СССР, 1980, 252, № 5, с. 1174—1176.
4. Липатова Т. Э., Будникова В. А., Липатов Ю. С. Исследование взаимодействия полимеров с наполнителем.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1962, 4, № 9, с. 1398—1403.
5. Горопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений.— Л.: Химия, 1972.— 415 с.
6. Шамб У., Сеттерфилд И., Вентворс Р. Перекись водорода.— М.: Изд-во иностр. лит., 1958.— 578 с.
7. Липатов Ю. С. Влияние границы раздела на реакции синтеза и структура трехмерных полимеров.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1968, 10, № 12, с. 2737—2742.
8. Ворон Г. Л., Чубарь Т. В., Брык М. Т. Исследование кинетики разложения 4,4-азо-бис-4-цианвалериановой кислоты.— Кинетика и катализ, 1981, 22, вып. 4, с. 1058—1061.
9. Оудиан Дж. Основы химии полимеров.— М.: Мир, 1974.— 614 с.
10. Спириг Ю. Л., Грищенко В. К., Кочетова Г. И. О механизме разложения перекиси водорода в органических растворителях.— Теорет. и эксперим. химия, 1972, 8, вып. 4, с. 532—538.

Институт химии высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила
2 марта 1982 г.