

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА, ИНИЦИИРОВАННАЯ СИСТЕМОЙ ПЕРОКСИД БЕНЗОИЛА — ЭПОКСИДАМИН

В. И. ГАЛИБЕЙ, Ю. К. ЭПИМАХОВ

Кафедра физической химии полимеров университета им. И. И. Мечникова, Одесса

И. А. АНДОР

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

(Поступило в редакцию 18 мая 1983 г.)

Изучена полимеризация стирола в массе, инициированная окислительно-восстановительной системой пероксид бензоила — эпоксидамин. Определены кинетические параметры процесса. Показано, что введение в систему эпоксидамина ускоряет полимеризацию стирола в массе, инициированную пероксидом бензоила.

Окислительно-восстановительные системы диацильные пероксиды — третичные амины являются активными инициирующими системами при полимеризации виниловых мономеров [1]. Эпоксидные соединения широко применяются для модификации полимеров с целью повышения их прочности, теплостойкости, адгезии к различным материалам [2]. По строению эпоксидамин (ЕА) близок к диметиланилину, соединению широко используемому в качестве аминной компоненты инициирующей окислительно-восстановительной системы. Поэтому можно ожидать, что ЕА будет активировать процесс полимеризации, инициированной пероксидом бензоила (РВ).

Целью настоящей работы является изучение кинетики полимеризации стирола в массе, инициированной РВ в присутствии ЕА.

Кинетику полимеризации изучали дилатометрически. В свежеперегретом в атмосфере аргона стироле готовили исходные растворы РВ и ЕА. Смешиванием рассчитанных количеств растворов РВ, ЕА и мономера готовили растворы заданной концентрации. Концентрацию компонентов инициирующей системы варьировали в пределах $100\text{--}5\text{ mol/m}^3$. Взвешенные дилатометры сразу же заполняли раствором исследуемой концентрации, снова взвешивали и помещали в термостат для полимеризации. Полимеризацию проводили при 348 ± 0.1 К. Скорость полимеризации (V_{pol}) рассчитывали для начальной стадии процесса по тангенсу угла наклона кривых глубина полимеризации — время. Константу инициирования (k_{in}) рассчитывали из данных V_{pol} и значений $k_p/k_t^{1/2}$ по уравнению:

$$k_{\text{in}} = \frac{k_t V_{\text{pol}}^2}{k_p^2 C_M^2 C_{\text{PB}}^{2n} C_{\text{EA}}^{2m}}$$

где: n и m — порядок V_{pol} по PB и EA , соответственно. Значение $k_p/k_t^{1/2}$ взято из работы [3], для температуры 348 К оно равно $9.33 \cdot 10^{-4} \text{ (m}^3/\text{mol s)}^{1/2}$.

Из данных *рис. 1* следует, что введение в систему EA и увеличение его концентрации приводит к увеличению начальной V_{pol} . Наблюдаемое замедление V_{pol} , наступающее на сравнительно небольшой глубине превращения мономера в полимер, вызвано быстрым расходом PB под воздействием EA . Зависимость начальной V_{pol} от концентрации одного из компонентов инициирующей системы, при постоянной концентрации другого, представлены на *рис. 2* и *3*.

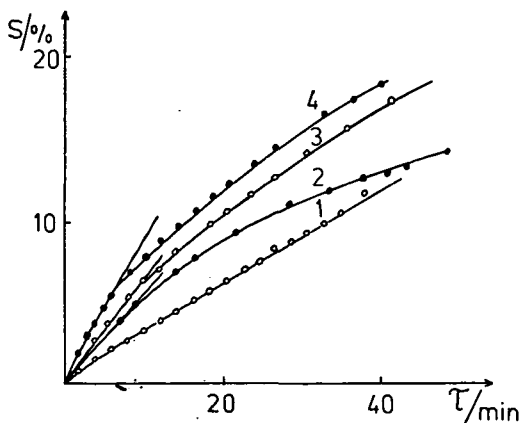


Рис. 1. Зависимость глубины полимеризации ($S\%$) от времени (τ) при температуре 348 К
 $C_{EA} \text{ mol/m}^3$: 1 — 0, 2 — 50, 3 — 75, 4 — 100.
 $C_{PB} \text{ mol/m}^3$: 1-4 — 100.

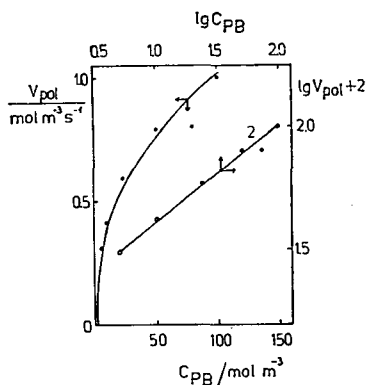


Рис. 2. Кинетические параметры полимеризации стирола, инициированной системой $PB-EA$, при температуре 348 К. 1 — зависимость V_{pol} от C_{PB} при постоянной $C_{EA} = 100 \text{ mol/m}^3$; 2 — определение порядка V_{pol} по PB .

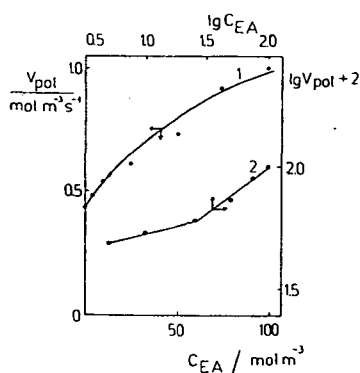


Рис. 3. Кинетические параметры полимеризации стирола, инициированной системой $PB-EA$, при температуре 348 К. 1 — зависимость V_{pol} от C_{EA} при постоянной $C_{PB} = 100 \text{ mol/m}^3$; 2 — определение порядка V_{pol} по EA .

Кинетическая картина полимеризации стирола, инициированной системой $PB-EA$ имеет аналогичный характер кинетике полимеризации стирола, инициированной системой PB — диметиланилин [4].

С целью расчета кинетических параметров процесса были определены порядки реакции полимеризации по PB и EA . Порядок V_{pol} по PB оказался постоянным во всем исследованном концентрационном интервале (*рис. 2*) и равным 0.4. Порядок V_{pol} по EA был равным 0.4 только в концентрационном интервале 100—25 mol/m^3 (*рис. 3*); при более низкой концентрации EA порядок реакции уменьшается.

Таблица

Кинетические параметры полимеризации стирола, инициированной системой
PB — EA. Температура 348 К.

C_{PB} mol/m ³	C_{EA} mol/m ³	$V_{pol} \cdot 10^3$ mol/m ³ s	$V_{in} \cdot 10^3$ mol/m ³ s	$k_{in} \cdot 10^5$ m ² ·4/mol ^{0.8} s
100	100	103.0	18.0	1.1
100	75	92.0	14.3	1.1
100	50	72.8	9.0	1.0
100	25	60.8	6.3	1.2
100	10	53.6	4.9	—
100	5	48.4	4.0	—
ср. 1.1				
100	100	103.0	18.0	1.1
75	100	80.3	10.9	0.9
50	100	79.3	10.6	1.1
25	100	59.1	5.9	1.1
10	100	41.9	3.0	1.2
5	100	30.9	1.6	1.1
ср. 1.1				
100	0	43.9	3.3	$3.3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Численные значения V_{pol} , скорости инициирования (V_{in}) и k_{in} в зависимости от концентрации компонентов инициирующей системы приведены в таблице. Как видно из таблицы, введение *EA* в систему приводит к значительному увеличению V_{pol} и V_{in} по сравнению со скоростями соответствующих процессов при полимеризации, инициированной только *PB*.

Таким образом, эпоксидамин, подобно диметиланилину, приводит к ускорению полимеризации стирола, инициированной *PB*, и может быть рекомендован в качестве эффективного активатора полимеризации стирола в массе.

Литература

- [1] Долгопоск, Б. А., Е. И. Тинякова: Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов, «Наука», Москва, 1972. с. 240.
- [2] Кабанов, В. А. (гл. ред.): Энциклопедия полимеров, т. 3., «Сов. энциклопедия», Москва, 1977. с. 1152.
- [3] Багдасарьян, Х. С.: Теория радикальной полимеризации, «Наука», Москва, 1966, с. 300.
- [4] Галибей, В. И., И. С. Волошановский, Ю. К. Эпимахов: Высокомолек. соед., 24 Б, 602 (1982).

STUDY OF BENZOYL PEROXIDE — EPOXIDE AMINE-INITIATED POLYMERIZATION OF STYRENE

V. I. Galibey, Yu. K. Epimachov, J. A. Andor

The benzoyl peroxide — epoxide amine-initiated polymerization of styrene was investigated and the kinetic parameters of the polymerization were determined. It was shown that the presence of epoxide amine in the polymerization system considerably increases the bulk polymerization of styrene.