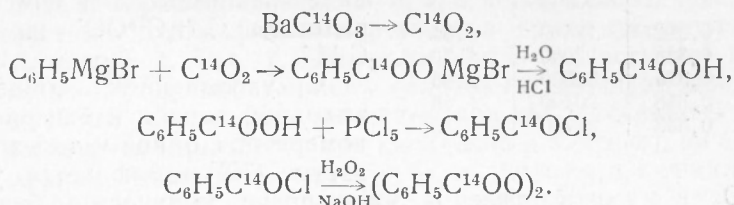


М. М. КОТОН, Т. М. КИСЕЛЕВА и М. И. БЕССОНОВ

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА МЕТОДОМ МЕЧЕННЫХ АТОМОВ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 13 III 1954)

В литературе до настоящего времени нет единого мнения о механизме инициирования полимеризации в присутствии перекиси бензоила<sup>(1)</sup>. Поэтому нами было предпринято исследование полимеризации стирола посредством перекиси бензоила, меченной C<sup>14</sup> в карбоксиле. Синтез перекиси бензоила (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sup>14</sup>OO)<sub>2</sub> был проведен по схеме:



В реакционный сосуд при охлаждении его жидким азотом вводилась углекислота, полученная из BaC<sup>14</sup>O<sub>3</sub>, затем жидкий азот заменялся твердой углекислотой и в реакционный сосуд вводился 0,8 н раствор бромистого фенилмагния. Разложение образующегося при карбонизации комплекса производилось разбавленной HCl. Бензойная кислота извлекалась эфиром, очищалась через натриевую соль и имела т. пл. 119—120°. Выход 73—76%.

Полученная бензойная кислота в течение 1 часа нагревалась на водяной бане с пятихлористым фосфором. Затем реакционная смесь разгонялась и собиралась фракция с т. кип. 190—195°, которая затем в щелочной среде обрабатывалась перекисью водорода при охлаждении (льдом). Перекись бензоила очищалась растворением в четыреххлористом углероде при комнатной температуре и высаживанием метанолом. Выход 65,7%.

Полимеризация стирола проводилась при 70; 100 и 140° в присутствии 0,7; 1,4; 2% перекиси бензоила (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sup>14</sup>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Таблица 1

Расход перекиси бензоила (в %) в процессе полимеризации стирола при 70, 100 и 140°

	70°	70°	70°	100°	140°
	Концентр. исходн. перекиси бензоила в %				
	0,7	1,4	2,0	1,4	1,4
Перекись бензоила, распавшаяся с выделением C <sup>14</sup> O <sub>2</sub>	9	16	17	19	30
Отмытая перекись бензоила	31	30	33	32	24
Перекись бензоила, присоединившаяся к стиролу в виде радикалов C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sup>14</sup> OO· . . .	60	54	50	49	46

Полимеризация прекращалась когда полимер становился твердым и отставал от стекла (60 час.). При вскрытии ампул с полимером улавливался  $C^{14}O_2$  поглощением баритовой водой. Полимер отмывался от непрореагировавшей перекиси бензоила многократным переосаждением (6 раз) метанолом из бензольных растворов. Было показано, что трех переосаждений полистирола вполне достаточно для полного удаления непрореагировавшей перекиси бензоила и возможных продуктов ее распада.

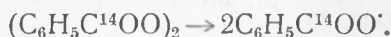
Измерение концентрации радио-углерода в полученных образцах полистирола производилось специально разработанным методом стандартных образцов с точностью до 1%.

Молекулярный вес полимеров стирола определялся вискозиметрически по формуле  $[\eta] = 4,37 \cdot 10^{-4} M^{1,66}$  (2). Исходя из величины молекулярного веса и количества присоединившейся к полимеру перекиси бензоила (в виде радикалов  $C_6H_5C^{14}OO$ ), определялось число  $n$  радикалов  $C_6H_5C^{14}OO$ , приходящихся на одну молекулу полимера (см. табл. 2).

Из данных табл. 1 видно, что большая часть введенной в мономер перекиси бензоила в процессе полимеризации распадается с образованием бензоатных радикалов  $C_6H_5C^{14}OO$ , которые и присоединяются к полистиролу. Значительно меньшая часть перекиси бензоила распадается с выделением  $C^{14}O_2$ , количество которой растет с повышением температуры полимеризации, повидимому, за счет распада радикала  $C_6H_5C^{14}OO\cdot$  на  $C^{14}O_2$  и  $C_6H_5\cdot$ .

С увеличением концентрации исходной перекиси бензоила в номере при одной и той же температуре (70°) наблюдается увеличение

количества бензоатных радикалов в полимере. Эти данные указывают, что бензоатные радикалы  $C_6H_5C^{14}OO\cdot$  являются основными продуктами распада перекиси бензоила и инициаторами процесса полимеризации стирола:



Данные табл. 2 показывают, что бензоатные радикалы  $C_6H_5C^{14}OO\cdot$  входят в состав молекулы полимера и, в зависимости от условий полимеризации во всех случаях, на одну молекулу полимера приходится более одной группы  $C_6H_5C^{14}OO\cdot$  (от 1,3 до 1,86).

Эти данные дают основание полагать, что в процессе инициированной полимеризации стирола в массе обрыв полимерных цепей происходит, главным образом, путем встречи двух растущих цепей или растущей цепи с радикалом, но не путем передачи цепи.

Институт высокомолекулярных соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
11 III 1954

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Каменская, С. Медведев, ЖФХ, 14, № 7, 923 (1940); С. С. Медведев, О. Корицкая и А. Алексеева, ЖФХ, 17, № 5—6, 391 (1943); С. С. Price et al., J. Am. Chem. Soc., 64, 1103 (1942); P. D. Bartlett, *ibid.*, 65, 543 (1943); S. G. Cohen, J. Pol. Sci., 2, 511, 1103 (1947), <sup>2</sup> D. C. Pepper, J. Pol. Sci., 7, 347 (1951).